This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

LANE
MEDICAL LIBRARY
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
SEMPER VIRENS
1885
LEVI COOPER LANE FUND

COMMENTARIO

DELLA

FARMACOPEA ITALIANA

E DEI MEDICAMENTI IN GENERALE

Vol. III, Parte Seconda

NOZIONI DI ANALISI CHIMICA, DI ZOOCHIMICA E DI ANALISI CHIMICA TOSSICOLOGICA

COMMENTARIO

DELLA

FARMACOPEA

ITALIANA

E DEI MEDICAMENTI IN GENERALE

AD USO

dei Farmacisti, Medici, Veterinari e Studenti

OPERA DIRETTA

Dal Dr ICILIO GUARESCHI

Professore ordinario di Chimica Farmaceutica e Tossicologica nella R. Università di Torino

CON LA COLLABORAZIONE DI

P. ALBERTONI
Professore di Fisiologia e di Materia medica e Farmacologia nella Regia Università di Bologna

D. VITALI
Professore di Chimica Farmaceutica e Tossicologica nella Regia Università di Bologna

P. MARFORI
Professore di Farmacologia nella Regia Università di Cagliari

E. MARTEL
Dottore aggregato alla R. Università di Torino e Professore di Storia Naturale nel R. Liceo Gioberti

L. SABBATANI
Assistente di Chimica Farmaceutica e Tossicologica nella R. Università di Torino e Libero docente di Materia medica e Farmacologia

G. COLI
Medico pratico in Carate Brianza

Vol. III, Parte Seconda

NOZIONI DI ANALISI CHIMICA, DI ZOOCHIMICA E DI ANALISI CHIMICA TOSSICOLOGICA

TORINO

UNIONE TIPOGRAFICO-EDITRICE

33 - Via Carlo Alberto - 33

1898

La Società Editrice intende riservarsi tutti i diritti di Proprietà Letteraria accordati dalle vigenti Leggi e dai Trattati internazionali.

LANE LIBRARY

c73
1898
v.3, pt.2

NOZIONI

DI

ANALISI CHIMICA

NOZIONI

DI

ANALISI CHIMICA

INTRODUZIONE

Ben a ragione il grande chimico svedese, Berzelius, diceva che l'analisi chimica *mette alla prova simultaneamente le cognizioni, il criterio e l'esattezza* del chimico (1). L'analisi chimica costituisce la base della Chimica teorica e pratica; senza l'analisi chimica non si conoscerebbero oggi le leggi delle proporzioni definite, delle proporzioni multiple, ecc. I risultati di 30 anni di lavoro analitico servirono a Berzelius per stabilire i pesi atomici de' principali elementi e tra le sue mani l'analisi fu lo strumento più potente che lo condusse alla discussione delle più importanti questioni teoriche.

(1) *De l'analyse des corps inorganiques*, Paris 1827.

Berzelius Jöns Jacob, grande chimico svedese; nacque il 29 agosto 1779 a Väfversunda Sörgand e morì il 7 agosto 1848 a Stockholm. Dal 1796 al 1799 studiò Medicina e Chimica in Upsala poi in Erlangen; fu nominato aggiunto alla Facoltà Medica in Stockholm nel 1802 e nel 1806 era insegnante di Chimica nell'Accademia militare di Carlsberg; nel 1807 fu nominato professore di Medicina e Farmacia nell'Istituto medico di Stockholm. Fu segretario perpetuo dell'Accademia delle Scienze di Stockholm dal 1818.

Nel 1835 ebbe un titolo di nobiltà; ma la più grande nobiltà se la creò con opere immortali.

Debbonsi a Berzelius ricerche della più alta importanza in tutto il campo della Chimica. I suoi studi analitici contribuirono più di tutti a stabilire i pesi atomici degli elementi; e quasi sempre raggiunse una esattezza che non fu superata nemmeno dai più abili analisti quali Marignac e Stass. Il laboratorio chimico di Berzelius a Stockholm era molto modesto. Tra gli allievi del Berzelius bisogna ricordare i grandi nomi di Enrico e Gustavo Rose, Eilhardt Mitscherlich (i cui studi fatti nel laboratorio di Berzelius portarono alla scoperta dell'isomorfismo), di Wöhler, Chr. Gmelin, Magnus, Arfredson. Mosander, H. Kolbe, ecc.

Per 40 anni Berzelius tenne il primato colla sua teoria dualistica elettrochimica combattuta specialmente da Laurent e Gerhardt. Scoprì e studiò molti corpi semplici e composti quali il *selenio* (1817) ed il *silicio*; l'*ossido di cerio*, ecc. Dimostrò (1830) che l'acido *racemico* ha la stessa composizione dell'acido tartarico e questo fu il punto di partenza che lo condusse alla scoperta dell'*isomeria* e della *metameria*. Trovò l'*acido lattico* nei muscoli (1808), determinò la composizione dell'*acido acetico*, scoprì l'*acido piruvico*, ecc.

Fu il primo ad applicare la pila di Volta all'elettrolisi dei corpi.

Bisogna inoltre ricordare che Berzelius è autore della notazione propria per indicare la composizione dei corpi e che usiamo ancora oggi con tanto vantaggio; egli propose di rappresentare gli atomi degli elementi con le lettere iniziali dei nomi latini di tutti gli elementi; ad esempio: ossigeno (*Oxygenium*) = O, idrogeno (*Hydrogenium*) = H, potassio (*Kalium*) = K, sodio (*Natrium*) = Na, ecc. Dalla riunione di questi simboli si hanno poi le formole dei corpi composti.

Nel 1821 cominciò la pubblicazione dei suoi *Rapporti annuali sulla Chimica e la Mineralogia* che continuò sino al 1848 e furono poi continuati da Liebig, Will, Naumann e Fittica. Alcune annate di questi celebri Rendiconti furono tradotte in italiano dal Sembenini.

Il suo classico *Trattato di Chimica* fu tradotto in tutte le lingue ed ebbe più di sei edizioni.

Le prime ricerche importanti sulla analisi *zoochimica* debbonsi al Berzelius (*Mémoire sur la composition des fluides animaux*, 1814).

Fra le sue opere ricordiamo ancora: *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence chimique de l'électricité* (1819, ult. ediz. 1835); *Traité de l'emploi du chalumeau dans les analyses chimiques et les déterminations minéralogiques* (1821).

51212

Benchè, come abbiamo detto, l'analisi chimica abbia servito a stabilire le leggi della Chimica, non è men vero che la base dell'analisi chimica è la Chimica generale; se non si conoscono i principali corpi semplici e composti, se non si conoscono le leggi dell'azione reciproca dei corpi fra loro è impossibile avere un'idea chiara dei procedimenti analitici, del modo di agire dei reattivi, ecc.

L'analisi chimica si può definire quel complesso di operazioni e di reazioni mediante le quali si viene a conoscere la natura intima di un corpo. Se si limita a far conoscere la qualità dei componenti dicesi *analisi qualitativa;* se inoltre ci indica la quantità dei rispettivi corpi componenti allora dicesi *analisi quantitativa*. L'analisi qualitativa deve sempre precedere l'analisi quantitativa.

La parola *analisi*, da ἀναλύω vuol dire *separare*, *sciogliere*, *scomporre*, l'opposto di *sintesi*, da συντίθημι che vuol dire *comporre*, *riunire*, da συν *syn*, *con*, *insieme* e τίθημι futuro di θήσω *pongo*.

Nell'analisi si pone il corpo da esaminare in contatto di certe sostanze dette *reattivi* o *reagenti*, i quali reattivi producono dei fenomeni evidenti o reazioni, come sarebbe cambiamento di colore, cambiamento di stato, ecc., fenomeni che sono diversi secondo la natura dei diversi corpi e servono quindi a distinguere questi.

Se queste reazioni si compiono per l'azione del calore e sulle sostanze direttamente senza l'intermezzo di un solvente, allora si dicono *reazioni per via secca* e si ha l'*analisi per via secca;* se invece i reattivi sciolti nell'acqua od altro solvente si fanno agire sul corpo da esaminare direttamente o anch'esso sciolto in acqua allora si opera, come si dice ordinariamente, *per via umida* e dicesi *analisi per via umida*. Ad esempio, se io scaldo sul carbone un poco di nitrato potassico osservo deflagrazione e la reazione dicesi compiuta per via secca; così pure se in tubo da saggio scaldo un poco di jodo con del mercurio ottengo un sublimato giallo rosso di joduro mercurico, e anche in questo caso compio una reazione per via secca. Se invece sciolgo del joduro di potassio nell'acqua e verso questa soluzione in una soluzione di acetato di piombo ottengo un precipitato giallo di joduro piombico; la reazione è per via umida.

I procedimenti analitici per via umida sono molto più numerosi ed interessanti che non quelli per via secca.

L'analisi assume nomi diversi secondo i metodi che impiega per esaminare i corpi e quindi si ha: *analisi qualitativa e quantitativa ponderale* che in generale è la base di tutti gli altri metodi analitici, descrive i metodi generali di analisi e insegna a determinare le quantità delle varie sostanze trovate, per pesata, a mezzo cioè della bilancia; *analisi microchimica*, quando si eseguisce con piccolissima quantità e come mezzo di riconoscimento della reazione si usa il microscopio; *analisi volumetrica o con soluzioni titolate; analisi gazometrica od eudiometrica*, comprende i metodi di analizzare i gas; *analisi colorimetrica*, mediante i colorimetri; *analisi spettrale*, *analisi elettrolitica*, *analisi termometrica,* ecc.

A seconda poi delle applicazioni l'analisi assume anche il nome di: *analisi minerale* od *inorganica* o *mineralogica* se ha per iscopo l'analisi di sostanze inorganiche o minerali; *analisi organica* quando deve insegnare i metodi per riconoscere e dosare il carbonio, l'idrogeno, l'azoto, il solfo, ecc., nelle sostanze organiche; *analisi zoochimica* se ha per iscopo il riconoscimento, la separazione od il dosamento delle varie sostanze che trovansi nell'organismo animale; *analisi tossicologica* se il suo scopo precipuo è la ricerca dei veleni; *analisi bromatologica* se applicata all'esame delle materie alimentari e così dicasi dell'*analisi agraria*, *delle materie coloranti*, dell'*analisi chimico-legale,* ecc.

Cenno storico. — La vera analisi chimica è di origine assai recente; solo i saggi per via secca risalgono a tempi antichi e costituirono un'arte che gli alchimisti chiamarono *Docimasia* o *Docimastica* dal greco δοκιμάζω *provo;* essi infatti con varie prove o saggi fatti in piccolo sapevano determinare anche la quantità di metallo (oro, argento) che esisteva nei minerali. L'operazione detta *coppellazione* era conosciuta dagli antichi.

I saggi per via secca si compiono principalmente per mezzo di un piccolo istrumento detto *cannello ferruminatorio*.

Il primo cenno sull'uso del cannello ferruminatorio risale al 1660 e la sua prima applicazione per scopi analitici è accennata in un libro dello svedese Kunkel col titolo: *Ars vitraria experimentalis* nel 1689. Il Kramer (1739) nel suo *Elementa artis docimasticae* dava maggior sviluppo all'uso del cannello nei saggi analitici. Ma furono i chimici svedesi Cronstedt (1722-1765), Gahn, Bergmann (n. 1735, m. 1784) e principalmente Berzelius (n. 1796, m. 1848), e poi Plattner (n. 1800, m. 1858), che stabilirono un vero sistema d'analisi per via secca seguito ancora oggigiorno nei laboratori.

La storia dell'analisi per via umida è più recente, benchè si possa ricordare che già Plinio raccomanda la tintura di noce di galla per riconoscere il ferro e che già Agricola (1495-1555) separava l'oro dall'argento mediante la soluzione di quest'ultimo nell'acido nitrico. Il celebre fisico e chimico inglese Roberto Boyle (n. 1627, m. 1691) osservò il modo di comportarsi degli acidi e delle basi con la tintura di tornasole e con altre materie coloranti delle piante e se ne servì per distinguere e riconoscere gli acidi e le basi.

Fr. Hoffmann (n. 1660, m. 1742), Klaproth (n. 1747, m. 1817), Marggraf (n. 1709, m. 1782), e Vauquelin (n. 1767, m. 1829) diedero grande sviluppo all'analisi e specialmente all'analisi delle sostanze minerali; ma più di tutti in quel tempo è debitrice l'analisi a Bergmann ed a Scheele (n. 1742, m. 1786) i quali diedero un metodo quasi sistematico per procedere nell'analisi. Bergmann usò l'acido ossalico per riconoscere la calce, il ferrocianuro di potassio pel ferro, l'ammoniaca pel rame, l'acido solforico per la barite, il nitrato d'argento per i cloruri, ecc.

Con Wenzel (n. 1740, m. 1793), Richter (1762-1807), Bergmann, Black e con Lavoisier (n. 1743, m. 1794) incomincia il periodo dell'analisi quantitativa; a cui fanno seguito i grandi lavori di Proust (n. 1755, m. 1826), di Dalton e di Gay-Lussac.

Qui è giusto ricordare L. G. Thénard (n. 1777, m. 1857) che fu uno dei primi a dare un metodo sistematico di analisi per via umida adoperando i reattivi generali quali l'acido solfidrico, ecc.

Ma in questo secolo i maggiori progressi della chimica analitica devonsi ai grandi chimici seguenti: Berzelius che lasciò traccie in tutte le branche dell'analisi; Justus von Liebig (n. 1803, m. 1873) (1) che si può ritenere il vero creatore dell'*analisi organica elementare* moderna (*Istruzione per l'analisi organica*, 1838); Federico Wöhler (2) che scrisse un prezioso Trattato col titolo modesto: *Esercizi pratici di analisi chimica* (*Die Mineralanalyse in Beispielen*), ed a cui debbonsi molti metodi nuovi di analisi chimica minerale; Enrico Rose (1795-1864) a cui devesi un grande *Trattato di analisi chimica qualitativa e quantitativa* e molti metodi nuovi di separazione e di dosamento; Roberto Bunsen (3), che scoprì con Kirchhoff l'*analisi spettrale*, ci diede il metodo di analisi per via secca alla fiamma; debbonsi a lui buonissimi metodi di analisi volumetrica e più specialmente si occupò di *analisi gazometrica;* R. Fresenius, allievo di Liebig, che trovò e perfezionò tanti metodi di analisi qualitativa e quantitativa.

Le due opere principali del Fresenius, che furono tradotte in tutte le lingue, sono: *Anleitung zur qualitativen Chemischen Analyse* (*Guida per l'analisi chimica qualitativa*), la cui 1ª edizione è del 1841 e

(1) V. vol. I, parte 2ª, pag. 368.

(2) Wöhler Federico, celebre chimico tedesco nato in Eschersheim presso Francoforte sul Meno nel 1800 e morto a Göttingen nel 1882. Allievo di Berzelius, dottore in Medicina, professore di Chimica a Berlino, poi a Cassel, e nell'Università di Göttingen; dal 1850 ispettore generale delle farmacie dell'Hannover. Fece importanti scoperte in Chimica organica, inorganica ed analitica. I suoi studi sui composti cianici lo condussero alla scoperta della sintesi dell'urea (1828). Con Liebig fece le celebri ricerche sul benzoile e sull'acido urico. Scoprì nel 1827 l'alluminio in forma metallica, poi l'azoturo di boro e gli eteri tellurici. Dimostrò le somiglianze ed analogie del titanio e del silicio col carbonio. Fece un gran numero di ricerche su vari minerali e metalli. Scrisse, oltre al trattato di analisi sopracitato, un *Trattato di Chimica*, tradotto in quasi tutte le lingue.

Dalla sua scuola di Göttingen uscirono allievi di gran fama quali: Beilstein, Fittig, Ugo Schiff, Büchner, Geuther, Kolbe, Limpricht, Knop, Städeler, Scherer, ecc. Fondò con Liebig nel 1832 il celebre giornale *Annalen der Chemie und Pharmacie* di cui ora si pubblica il 297° volume.

La corrispondenza fra Wöhler e Liebig fu pubblicata dall'Hofmann ed è assai preziosa.

(3) Bunsen Roberto, fisico e chimico, tuttora vivente nato nel 1811 a Göttingen. Professore di Chimica a Cassel, poi a Marburg e Heidelberg, si ritirò dall'insegnamento nel 1889. Sono celebri i suoi lavori sui composti organici dell'arsenico (arseniodimetile, ecc.), sull'azione della luce nelle reazioni chimiche, sull'analisi dei gas (*Gazometrische Methoden*, 1857) e la scoperta dell'*analisi spettrale*. Bunsen scoprì il cesio, il rubidio, ecc.

Praticamente per l'analisi chimica qualitativa è assai importante la sua Memoria: *Sulle reazioni alla fiamma* e che ora trovasi riassunta in tutti i Trattati d'analisi chimica. Da questo tempo si introdusse nei laboratori l'uso d'una lampada a gas detta *becco Bunsen*, e che fu poi modificata in varie maniere.

L'analisi chimica deve molto al Bunsen, ed oltre alle ricerche già accennate dobbiamo ricordare una bella Memoria: *Su un metodo di analisi volumetrica di uso assai generale*, nella quale egli propone il dosamento del jodo col gas solforoso (sostituito poi coll'iposolfito sodico) ed applica questo metodo in molti casi in cui la reazione può compiersi mettendo in libertà il jodo dal joduro potassico, e quindi nella *clorometria*, *saggio dei manganesi*, *dosamento dell'acido solfidrico*, del jodo, del bromo, dell'acido solforoso, dei cromati, ecc. Pure importante è il lavoro sulla separazione dell'antimonio dall'arsenico.

Nel laboratorio di Heidelberg furono inoltre fatte molte analisi di acque minerali ed è classico il libretto di Bunsen: *Guida per l'analisi chimica delle ceneri e delle acque minerali* (*Anleitung zur analyse der Aschen und Mineralwasser*), Heidelberg 1874.

Nel 1868 pubblicò una importante Memoria: *Ueber das Auswaschen der Niederschläge;* in questo lavoro è descritta la cosidetta *pompa Bunsen*, tanto in uso ora nei laboratori, per la filtrazione.

Molti istrumenti ed apparecchi di Bunsen sono usati comunemente nei laboratori e basti ricordare; l'*eudiometro*, lo *spettroscopio*, il *barometro a sifone*, la *pila*, le *lampade a gas*, gli apparecchi pel *gas tonante*, per la *diffusione* e per l'*assorbimento* dei gas, il *fotometro*, il *calorimetro*, *stufe*, *regolatori*, ecc.

la 16ª del 1895; *Anleitung zur quantitativen Chemischen Analyse* (*Guida per l'analisi chimica quantitativa*), la cui 1ª edizione è del 1846 e la 6ª in 2 volumi del 1873-87, tradotta in francese in un grosso volume nel 1891 (1).

Dobbiamo infine ricordare Gerhardt e Chancel a cui si deve un *Précis d'analyse chimique* (1855); Chancel pubblicò poi, solo, dopo la morte del Gerhardt, il volume di *Analisi quantitativa*.

Riguardo l'analisi volumetrica ricordiamo: Mohr, che nel 1855 pubblicò un *Trattato di analisi chimica mediante liquidi titolati*, di cui furono fatte più edizioni e fu tradotto in francese, e Poggiale che quasi contemporaneamente a Mohr, nel 1858, pubblicava un *Traité d'analyse chimique par la méthode des volumes*.

Cornwall pubblicò nel 1874 un *Manuel d'analyse qualitative et quantitative au chalumeau* e C. F. Plattner il *Probirkunst mit dem Löthrohre*, classico libro che ebbe sei edizioni, dal 1835 al 1897.

Troppo lungo sarebbe accennare a tutti i chimici distinti che in questi ultimi quarant'anni hanno contribuito ai progressi della chimica analitica; ma non possiamo tacere il nome di J. S. Stas il quale, come Berzelius, si valse dei perfezionamenti che egli stesso apportò ai metodi di analisi, per applicare questa alla determinazione esatta dei pesi atomici degli elementi.

Queste e le seguenti nozioni di analisi chimica sono tolte da appunti di Lezioni e Conferenze fatte dal prof. Guareschi.

NOZIONI GENERALI

I. REATTIVI E REAZIONI

I reattivi si distinguono in *generali* e *speciali*; diconsi generali quelli che producono una reazione comune a molti corpi e servono quindi a riunire questi in gruppi; speciali sono que' reattivi che valgono a distinguere i vari corpi costituenti un dato gruppo. Ad esempio l'*acido solfidrico* è un reattivo generale perchè in soluzione acida precipita un dato numero di metalli che costituiscono il *gruppo dei metalli precipitabili dall'acido solfidrico in soluzione acida* e sono:

Pb, Cu, Hg, As, Sb, Sn, Bi, Cd, ecc.

Il *bicromato di potassio* invece lo diremo un reattivo speciale perchè dà solamente coi sali di piombo un precipitato giallo, così pure il ferrocianuro di potassio che precipita solo pochi dei metalli precedenti, ma specialmente il rame.

Questa distinzione di reattivi generali e speciali non è assoluta, ma è utile nella pratica.

La condizione più importante cui deve soddisfare un reattivo generale si è quella di separare nettamente i vari gruppi di metalli o di acidi, quando si tratta di mescolanze.

Si dice più particolarmente che un reattivo è *caratteristico*, o che una data reazione è *caratteristica*, quando la reazione che ha luogo si produce soltanto per un dato corpo, col quale il reattivo sia messo a contatto, e che sia tale da non lasciar dubbio sulla presenza di quel dato corpo. Così allorquando in una soluzione di un sale di piombo, di calcio, di ferro, di zinco, ecc. noi versiamo una soluzione di un solfocianato si produrrà una colorazione rossa solamente col sale ferrico, epperciò concludiamo che il solfocianato benchè dia reazione con altri corpi pure è caratteristico de' sali ferrici perchè solo con quelli dà colorazione rossa. Così dicasi quando si fonde sulla lastra di platino una sostanza con carbonato sodico e nitro; la produzione di una massa azzurro-verdastra caratterizza la presenza del manganese.

La *sensibilità* di un reattivo implica che la rea-

(1) Fresenius Carl Remigius, nato a Francoforte sul Meno nel 1818, morto il 10 giugno 1897. Studiò nel ginnasio di Francoforte e nel 1836 entrò come allievo nella farmacia di Stein; poi studiò a Bonn e nel 1843 divenne assistente di Liebig, poi privato docente a Giessen ed infine professore di Chimica a Wiesbaden ove per molti anni diresse un grande laboratorio privato.

Debbonsi al Fresenius molte ricerche di analisi qualitativa e quantitativa: con Will scoprì un nuovo metodo di dosamento delle potasse, del biossido di manganese, e analizzò molte ceneri dei vegetali; con Babo diede il processo di distrazione delle materie organiche in caso di ricerca tossicologica dell'arsenico. Diede metodi nuovi o perfezionò quelli per la ricerca e il dosamento dell'acido fosforico, del magnesio, dell'acido borico, dell'ammoniaca, ecc. Determinò la quantità di ammoniaca nell'atmosfera, analizzò un gran numero di acque minerali, ecc.

Dal 1862 incominciò la pubblicazione del *Zeitschrift für analyt. Chemie*.

zione sia ancora visibile, apprezzabile, quando non siavi presente che una quantità piccolissima del corpo che si cerca. Un esempio chiarirà meglio: se in due soluzioni mediocremente diluite di un sale di piombo e di un sale di argento si versa dell'acido cloridrico, si ottiene un precipitato bianco di $PbCl^2$ e AgCl; quando però le due soluzioni sono molto diluite il precipitato di $PbCl^2$ non si otterrà più mentre invece si manifesterà quello costituito da AgCl; anche se la soluzione di argento è estremamente diluita un lievissimo inalbamento prodotto dal cloruro di argento si vedrà ancora. L'acido cloridrico è dunque un reattivo sensibile, più sensibile per l'argento che non per il piombo.

L'essere un reattivo più o meno sensibile dipende da varie cause. Ad esempio dalla maggiore o minore solubilità del precipitato cui dà luogo; nel caso precedente essendo il cloruro di piombo abbastanza solubile nell'acqua non potrà precipitarsi quando si produce, perchè resta sciolto, mentre il cloruro d'argento essendo quasi affatto insolubile nell'acqua, dovrà precipitarsi anche quando la quantità di argento sciolta è piccolissima.

Spesso ha grande influenza l'essere il liquido in cui ha luogo la reazione neutro, acido o alcalino.

Oltre che dalla solubilità, e dalla reazinne del mezzo, la sensibilità dipende anche dalla più o meno elevata composizione molecolare del corpo che si precipita, cioè del precipitato. Ad esempio noi diciamo che il molibdato di ammonio in soluzione nitrica è un reattivo molto sensibile per l'acido fosforico; una traccia minima di questo o di un fosfato in soluzione dà ancora un precipitato giallo colla soluzione nitrica di molibdato di ammonio. Il precipitato giallo è costituito da *fosfomolibdato di ammonio* il quale ha, pare, la composizione seguente:

$$(MoO^3)^{11}\!\!<\!\!\begin{array}{l}ONH^4\\ OPO\!<\!\!\begin{array}{l}ONH^4\\ ONH^4\end{array}\end{array} + 6H^2O$$

ed il suo peso molecolare è $= 1854,8$; contiene solamente 98 di acido fosforico, cioè solamente 5,2% di acido fosforico; quindi una soluzione diluitissima che non contenga ad esempio che 5,2 mmg. di acido fosforico darà un precipitato relativamente abbondante che peserà circa 100 milligrammi (non tenendo conto della piccola quantità che rimane sciolta) e quindi molto visibile.

Le reazioni che interessano l'analisi chimica hanno luogo o per *addizione diretta*, o per *decomposizione*, o per *dissociazione* o più generalmente per *doppia decomposizione* ossia *sostituzione*.

1) Per *addizione diretta* allorquando due corpi reagiscono unendosi direttamente, producendo un unico composto; ad esempio se in un tubo da saggio si scalda un poco di mercurio e di jodo ottengo un sublimato giallo di joduro mercurico:

$$Hg + J^2 = HgJ^2.$$

2) La reazione avviene *per decomposizione* quando la sostanza sottoposta all'analisi si scinde ne' suoi elementi costitutivi o in corpi composti meno complessi. Ad esempio la decomposizione dell'ossido mercurico in mercurio ed ossigeno:

$$HgO = Hg + O$$

oppure del clorato potassico in ossigeno e cloruro di potassio:

$$KClO^3 = KCl + O^3$$

oppure decomponendo l'acido ossalico in:

$$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH\end{array} = CO^2 + CO + H^2O.$$

3) La reazione *per dissociazione* ha luogo quando la sostanza si decompone temporaneamente sin che dura l'azione dell'agente decomponente poi i prodotti della decomposizione di nuovo si ricombinano. Ad esempio scaldando il cloruro di ammonio si scinde in acido cloridrico ed ammoniaca, ma appena che questi due corpi si trovano a temperatura più bassa di quella occorrente per decomporre il cloruro si ricombinano per dare ancora del cloruro di ammonio che sublima sulla parete del vaso entro cui si fa l'esperimento.

4) La reazione *per doppia decomposizione* o *doppio scambio* o *sostituzione* è quella che ha luogo più comunemente nell'analisi chimica. Questa reazione ha luogo quando due corpi reagendo tra loro producono altri corpi che contengono parte dell'uno e parte dell'altro corpo che hanno reagito. Ad esempio, se ad una soluzione contenente del nitrato di piombo aggiungo del joduro di potassio io ottengo del joduro di piombo e del nitrato di potassio; è avvenuto dunque un reciproco scambio tra i costituenti delle due molecole che hanno reagito:

$$Pb(NO^3)^2 + 2KJ = PbJ^2 + 2KNO^3.$$

L'analisi per via umida è quasi interamente fondata sopra reazioni che avvengono per doppia decomposizione.

Qui è necessario che l'analista rammenti ciò che di più importante riguarda l'azione reciproca *delle basi sui sali*, *degli acidi sui sali* e *dei sali tra loro*. Quando si tratta la soluzione di un sale con la soluzione di un idrato, ad esempio idrato potassico, nel maggior numero dei casi si forma un idrato metallico insolubile che precipita:

$$BaCl^2 + 2KOH = Ba(OH)^2 + 2KCl$$
$$FeCl^3 + 3KOH = Fe(OH)^3 + 3KCl.$$

Se l'idrato metallico è insolubile nell'acqua come idrato ferrico, precipita se anche la soluzione è di-

luita, se invece come l'idrato baritico, è alquanto solubile nell'acqua, non precipita se non in soluzione concentrata.

Si dirà dunque in generale che quando un idrato solubile agisce sopra un sale da cui possa formarsi un idrato insolubile, questo resterà precipitato.

Per via secca si osserverà che se un idrato agisce su un sale da cui possa formarsi un idrato volatile questo si produrrà e si volatilizzerà; ad esempio se trattiamo del cloruro di ammonio con della calce si forma dell'idrato di ammonio che si volatilizza scomponendosi in ammoniaca ed acqua:

$$2NH^4.Cl + Ca(OH)^2 = CaCl^2 + 2NH^4.OH$$
$$2NH^4.OH = 2NH^3 + 2H^2O.$$

Se si tratta con un acido la soluzione di un sale derivante da un acido insolubile, questo precipiterà; ad esempio, trattando la soluzione di silicato potassico con acido cloridrico precipita dell'acido silicico:

$$K^2SiO^3 + 2HCl = H^2SiO^3 + 2KCl.$$

Se l'acido può formare col metallo del sale un nuovo sale insolubile questo si precipita:

$$BaCl^2 + H^2SO^4 = BaSO^4 + 2HCl.$$

Un acido energico agisce anche sulla soluzione di un sale ad acido solubile, specialmente mettendo l'acido reagente in eccesso. Qui possono avverarsi diversi casi. O l'acido del sale è scacciato, almeno in parte, e resta inalterato in soluzione, come ad esempio trattando un nitrato con acido solforico si mette in libertà dell'acido nitrico che rimane in soluzione:

$$KNO^3 + H^2SO^4 = HKSO^4 + HNO^3.$$

Oppure l'acido messo in libertà si decompone come ad esempio trattando un clorato con acido solforico si forma dell'acido clorico che poi si decompone in biossido di cloro ed acqua:

$$KClO^3 + H^2SO^4 = KSO^4 + HClO^3$$
$$2HClO^3 = H^2O + 2ClO^2 + O.$$

Così pure trattando un solfito con un acido, si sviluppa gas anidride solforosa:

$$K^2SO^3 + 2HCl = 2KCl + H^2O + SO^2$$

perchè l'acido solforoso che si mette prima in libertà:

$$K^2SO^3 + 2HCl = 2KCl + H^2SO^3$$

rimane decomposto in acqua e gas solforoso:

$$H^2SO^3 = H^2O + SO^2.$$

Facendo agire l'acido sul sale per via secca queste reazioni sono più manifeste.

In modo analogo agiscono i sali tra loro.

Quando si fa agire la soluzione di un sale sulla soluzione di un altro sale, se dalla mutua doppia decomposizione dei due sali se ne può formare uno insolubile, questo si precipita; ad esempio trattando la soluzione di cloruro di bario con solfato sodico si ottiene solfato di bario insolubile e cloruro sodico solubile:

$$BaCl^2 + Na^2SO^4 = 2NaCl + BaSO^4.$$

Può anche avvenire che nella doppia decomposizione di due sali solubili si formino due sali insolubili, come ad esempio mettendo a reagire del solfato di argento con del cloruro di bario, si formano il solfato di bario ed il cloruro d'argento insolubili:

$$BaCl^2 + Ag^2SO^4 = BaSO^4 + 2AgCl.$$

Se dalla miscela dei due sali non se ne forma nessuno insolubile allora il liquido rimane limpido, ma i due sali hanno reagito egualmente; è avvenuto egualmente uno scambio tra le loro basi ed i loro acidi, ma essendo tutti sali solubili restano in soluzione; ad esempio si ammette che quando si mescola una soluzione di nitrato potassico e di cloruro sodico si formi del cloruro potassico e del nitrato sodico:

$$KNO^3 + NaCl = KCl + NaNO^3$$

ma in quantità limitata, specialmente dipendente dall'affinità, o meglio dalla *avidità*, degli acidi per le diverse basi; al punto che in soluzione sarebbero quattro sali, cioè i due messi a reagire e che in parte non hanno reagito e i due prodotti dalla reazione.

Questo doppio scambio fra sali solubili può vedersi quando si forma per doppia decomposizione qualche sale colorato. Ad esempio, mescolando una soluzione di sale ferrico con solfocianato potassico non ha luogo precipitato, ma il liquido si colora per formazione di solfocianato ferrico che è di color rosso:

$$FeCl^3 + 3KSCN = 3KCl + Fe(SCN)^3.$$

Così pure, mescolando una soluzione di acetato di rame con eccesso di soluzione satura di cloruro sodico il liquido, che prima era azzurro, diventa verde; il che starebbe a dimostrare che si è formato del cloruro di rame, solubile, che è verde.

Quando si scaldano per via secca due sali dalla mutua decomposizione dei quali ne può nascere uno volatile, allora questo si produce e si volatilizza; ad esempio, scaldando solfato di ammonio con cloruro di calcio si avrà:

$$(NH^4)^2SO^4 + CaCl^2 = CaSO^4 + 2NH^4Cl.$$

Le leggi di Berthollet circa l'azione reciproca degli acidi, basi e sali si possono dunque riassumere come segue:

1) Quando le sostanze sciolte per la loro reciproca azione possono formare un composto insolubile, la reazione continua finchè la trasformazione delle sostanze reagenti è completa; come ad es. il nitrato d'argento e il cloruro di sodio si trasformano completamente in cloruro d'argento e nitrato di sodio.

2) Quando le sostanze reagenti possono formare un composto volatile, la reazione continua sino a completo sviluppo di sostanza volatile. Così ad es. il carbonato di calcio è completamente scomposto dall'acido cloridrico diluito, sviluppando acido carbonico e così pure l'acetato di sodio è scomposto dall'acido solforico concentrato con sviluppo di acido acetico.

Secondo la teoria di Berthollet l'azione di diverse sostanze chimiche le une sulle altre dipende non solamente dall'affinità, ma anche dalla *massa* relativa delle sostanze che reagiscono e dalle *condizioni fisiche* in cui si compie la reazione.

Se due sali MR e NR' agiscono tra loro, formano per doppia decomposizione due altri sali MR' e NR, ma la reazione non sarà completa se uno dei nuovi sali formati non si elimina dalla sfera d'azione; bisogna che uno dei corpi prodotti sia gasoso e si elimini allo stato gasoso, oppure sia solido e si precipiti.

L'influenza della massa nelle reazioni è grandissima; già H. Rose dimostrò nel 1840 che l'acqua può decomporre i solfuri metallici, quali il solfuro di calcio: CaS, in $Ca(OH)^2$ e H^2S, benchè l'acido solfidrico funzioni da acido e la calce da base. L'influenza della massa o dello stato fisico si vede benissimo nell'azione dell'acido nitrico sui cloruri e dell'acido cloridrico sui nitrati; se noi evaporiamo a secco in una capsula del cloruro di sodio con dell'acido nitrico concentrato, insieme all'acido nitrico si evapora anche dell'acido cloridrico, e ripetendo il trattamento con dell'altro acido nitrico in eccesso tutto l'acido cloridrico è scacciato, e rimane solamente del nitrato di sodio; viceversa, se facciamo evaporare del nitrato di sodio con un eccesso di acido cloridrico, e ripetiamo il trattamento con acido cloridrico, si riesce a scacciare tutto l'acido nitrico dal nitrato e ad ottenere del cloruro di sodio.

Nell'analisi si ha di frequente bisogno di utilizzare queste nozioni teoriche. Oltre ai casi citati ricordiamo: la disgregazione del solfato di bario e simili, per fusione con un eccesso di carbonato di sodio, nel qual caso si forma carbonato di bario e solfato di sodio; l'azione decomponente di un eccesso di cloruro di ammonio sul solfato di sodio o di potassio, nel qual caso si elimina del solfato di ammonio e rimane del cloruro di sodio o di potassio (H. Rose), ecc.

Essendochè nel maggior numero dei casi le reazioni si effettuano per via umida, cioè in presenza dell'acqua, sarà bene ricordare qui le idee che si hanno oggi sullo stato dei corpi in soluzione, specialmente in soluzione diluita; come pure le idee che si hanno sulla natura degli acidi e delle basi e sulla cosidetta stabilità e attività chimica.

Secondo le teorie elettrolitiche di Ostwald e di Arrhenius gli acidi, le basi ed i sali quando sono sciolti trovansi allo stato di *dissociazione* (dissociazione elettrolitica) cioè i loro costituenti trovansi separati nei rispettivi *joni*. Ad esempio le soluzioni di cloruro potassico conterrebbero i joni potassio e cloro:

$$KCl = \overset{+}{K} \ldots + \overset{-}{Cl}$$

e così pure:

$$KClO^3 = K \ldots + ClO^3$$
$$CH^2Cl.COOH = H \ldots + CH^2Cl.CO.O.$$

La dissociazione è tanto maggiore quanto più la soluzione è diluita.

Secondo queste idee si deve considerare come un *acido* quel composto che in soluzione contiene l'*idrogeno* come *jono:*

$$HCl = H + Cl$$
$$HClO^3 = H + ClO^3$$
$$H^2SO^4 = H^2 + SO^4$$

e *base* si dirà quel composto che in soluzione ha l'*ossidrile* come *jono:*

$$KOH = K + OH$$
$$Ca(OH)^2 = Ca + 2OH \text{ ecc., ecc.}$$

Ad esempio l'acido cloridrico ed i cloruri sono in soluzione decomposti nei loro *joni:*

$$HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$$

ed il cloro dà la reazione col nitrato d'argento. Se il jono cloro si trova combinato con un altro elemento, ad esempio l'ossigeno, nei clorati, non dà più la reazione col nitrato d'argento; i clorati si dissociano nel modo seguente:

$$KClO^3 = \overset{+}{K} \ldots \overset{-}{ClO^3}$$

e non dànno la reazione di cloruro d'argento col nitrato d'argento perchè il cloro del gruppo $\overset{-}{ClO^3}$ non agisce col nitrato d'argento; come non vi agisce il cloro dell'acido tricloroacetico: $CCl^3.COOH$ che è dissociato in:

$$CCl^3.COOH = \overset{+}{H} \ldots \overset{-}{CCl^3.COO}.$$

Perchè possa agire il nitrato d'argento bisogna che il composto clorurato possa quando è dissociato mettere in libertà del cloro.

La chimica analitica, dice Ostwald, si appoggia in gran parte sullo scambio dei joni.

Un altro esempio. Vi è il ferro nel solfato ferroso e nel ferrocianuro di potassio; ebbene, solo il primo reagisce col solfidrato di ammonio per dare il solfuro di ferro e ciò perchè il solfato di ferro è dissociato in:

$$FeSO^4 = \overset{+}{Fe} \ldots \overset{-}{SO^4}.$$

Invece il ferro del ferrocianuro di potassio non reagisce col solfidrato perchè:

$$Fe(CN)^6K^4 = \overset{+}{K^4} \ldots \overset{-}{Fe(CN)^6}.$$

Secondo la teoria della dissociazione elettrolitica bisogna modificare le idee riguardo la miscela delle soluzioni saline. Generalmente si ammette, e noi lo abbiam detto più sopra, che mescolando le soluzioni di due sali se ne trovano 4 in soluzione; ad esempio mescolando soluzioni di cloruro di potassio e di nitrato di sodio si ha in soluzione cloruro di sodio, cloruro di potassio, nitrato di sodio e nitrato di potassio. Invece secondo Arrhenius quando la soluzione è sufficientemente diluita non si ha in soluzione che i joni K, Na, Cl e NO^3.

Colla dissociazione elettrolitica si spiega il fatto che quando si neutralizza un acido con una base in soluzione diluita, lo sviluppo di calorico è quasi uguale per tutti gli acidi e per tutte le basi. Supponiamo di mescolare soluzioni acide e basiche tanto diluite da ammettere la dissociazione completa. Sia l'acido AH e la base MeOH, il primo sarà dissociato nei joni A + H ed il secondo in Me + OH e dopo la miscela il sale AMe sarà dissociato in A + Me; avremo:

$$\overset{-}{A} + \overset{+}{H} + \overset{+}{Me} + \overset{-}{OH} = \overset{-}{A} + \overset{+}{Me} + H^2O$$

Tutto si riduce dunque a formazione d'acqua mediante i joni H + OH qualunque siano gli acidi e le basi.

Così pure si spiega come due sali neutri sciolti in acqua e mescolati, in generale non sviluppano calore; ad esempio mescolando KCl + $NaNO^3$ non si ha calore perchè in soluzione abbiamo:

$$K + Cl \text{ e } Na + NO^3$$

e si forma NaCl + KNO^3 solamente quando la soluzione è concentrata e tende a formarsi KNO^3 che cristallizza.

Così pure si sono cambiate le idee sugli acidi *forti* e *deboli*. Si dicono acidi *forti* quelli che sono maggiormente dissociati in soluzione: sono invece *deboli* gli acidi che in soluzione sono poco dissociati. Prendiamo ad esempio l'acido acetico che è poco dissociato e l'acido cloridrico che è molto dissociato. Aggiungendo dell'acido cloridrico (dissociato nei ioni $\overset{-}{Cl} + \overset{+}{H}$) in una soluzione di acetato sodico (facilmente dissociato in $CH^3\overset{-}{COO} + \overset{+}{Na}$) i joni $\overset{+}{H}$ e $CH^3\overset{-}{COO}$ tendono a riunirsi per formare l'acido acetico che è il più stabile cioè il meno dissociato; e quindi la eliminazione dell'acido acetico dagli acetati per l'azione dell'acido cloridrico si può rappresentare con:

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + CH^3.\overset{-}{COO} + \overset{+}{Na} = CH^3.COOH + \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}.$$

Gli acidi *forti* sono dunque i ***meno stabili*** e gli acidi *deboli* sono i ***più stabili***.

Sotto l'aspetto dell'avidità per le basi, della conducibilità elettrica, della dissociazione elettrolitica, della velocità nel decomporre l'etere acetico, lo zucchero, ecc., gli acidi cloridrico, nitrico, bromidrico ed altri acidi sono più energici, più forti, che non l'acido solforico.

Ostwald (1) distingue come segue gli acidi e le basi:

Acidi forti sono quelli la cui dissociazione è uguale a quella dei sali neutri e tali sono gli acidi alogenici (ad eccezione dell'acido fluoridrico), poi gli acidi nitrico, clorico, perclorico e solforico.

Acidi mediocremente forti sono gli acidi: fosforico, solforoso, acetico, la cui dissociazione in condizioni normali è inferiore al 10 %.

Acidi deboli con una dissociazione inferiore all'1 %, sono gli acidi carbonico, solfidrico, cianidrico, silicico e borico. Questi ultimi sono debolissimamente dissociati.

Basi forti sono gli idrossidi dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, come pure il tallio, poi i composti ammonici quaternari. Tutte queste sostanze sono dissociate all'incirca quanto i sali neutri.

Basi mediocremente forti sono l'ammoniaca e le basi aminiche della serie grassa, poi l'ossido d'argento e la magnesia.

Basi deboli sono gli ossidi dei metalli bi e trivalenti ad eccezione dei suddetti, poi le amine della serie aromatica coll'azoto attaccato al nucleo centrale (anilina, ecc.) e la maggior parte degli alcaloidi.

Non bisogna confondere questi due concetti differenti dell'affinità chimica: ***stabilità*** e ***attività chimica***. Nel caso ad esempio dello scambio facile dell'idrogeno dell'acido cloridrico, della potassa, ecc., vi è molta ***attività*** chimica ossia molta ***mobilità***, ma poca ***stabilità;*** invece nell'idrogeno del metano: CH^4 che non può dissociarsi, vi ha ***stabilità*** ma poca ***attività*** o ***mobilità***. I corpi inerti sono generalmente i più stabili (2).

(1) **Ostwald**, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, 1894.

(2) Di un medesimo elemento si possono considerare, *tre stadi:* 1° quando un composto in soluzione è dissociato ne' suoi joni, come ad esempio, $\overset{+}{K} + \overset{-}{Cl}$ oppure $\overset{+}{K} + \overset{-}{ClO^3}$; l'elemento non agisce sul solvente ed è carico molto di elettricità; 2° quando colla corrente elettrica, l'elemento si porta, ad esempio, su lastra di platino ed allora si scarica dell'elettricità e agisce ad esempio decomponendo l'acqua e dà:

$$K + H^2O = H + KOH;$$

questo sarebbe lo *stato nascente;* 3° quando è allo *stato libero* come, ad esempio, K^x ed allora il suo peso molecolare è maggiore, sono molti atomi riuniti che non contengono cariche elettriche. In questi tre stati gli elementi devono avere proprietà chimiche diverse.

Aspetto dei precipitati. — Come si è visto precedentemente nell'analisi per via umida, il fenomeno più importante e più comune è la formazione di uno o più corpi insolubili che si separano dal liquido in forma solida e che si dicono *precipitati*.

I precipitati possono essere senza forma determinata, *amorfi*, e ciò anche se visti al microscopio; *cristallini*, come ad esempio il *cloruro di piombo*, il *fosfato ammonico-magnesio*, il *joduro mercurico*, l'*arseniato ammonico-magnesico*, ecc., ed esaminati al microscopio spesso mostrano delle forme cristalline caratteristiche; *gelatinosi*, cioè precipitati spesso non molto pesanti, che si separano in forma di una gelatina; questi precipitati raccolti su filtro si lavano male

Fig. 1. — Carbonato di calcio.

perchè ostruiscono i pori del filtro; alcuni sono amorfi, come ad esempio l'*acido silicico:* $Si(OH)^4$, l'*allumina;* alle volte hanno aspetto gelatinoso ma sono costituiti da un ammasso di piccoli cristalli che possono anche a poco a poco diventare più grossi ed assumere aspetto cristallino ben visibile; *polverulenti* sono que' precipitati che si depositano in polvere fina, sono generalmente pesanti, come ad esempio il *cloruro mercuroso*, il *carbonato di calcio*, il *fosfato di bario*, il *solfato di bario*, ecc., taluni di questi precipitati sono amorfi o granulosi appena formati, ma dopo poco tempo assumono forma cristallina ben netta: tale è ad esempio il carbonato di calcio che è amorfo appena precipitato, poi assume la forma rappresentata dalla figura 1; *caseosi* o *fioccosi* sono quei precipitati che si separano in fiocchetti simili ai fiocchi della caseina quando si fa coagulare il latte; tale è ad esempio il cloruro di argento.

L'esame dei precipitati al microscopio ha una grande importanza perchè può servire a svelare con sicurezza delle piccole quantità di sostanza (*reazioni microchimiche*) ed è perciò che noi abbiamo creduto utile nella descrizione delle singole reazioni de' vari metalli e degli acidi, di rappresentare l'aspetto di alcuni dei precipitati con figure, nei casi almeno più importanti.

Abbiamo con ciò dovuto ripetere la riproduzione di alcune figure, ma ciò crediamo che sia più un bene che un male; l'inconveniente di dover rimandare il lettore al volume del testo sarebbe stato maggiore (V. più avanti *Analisi microchimica*).

Colore dei precipitati. — I precipitati sono spesse volte *incolori* oppure *bianchi;* incolori sono ad esempio i precipitati di silice, da liquidi non molto concentrati, di allumina, ecc., sono bianchi i precipitati di solfato di bario, di solfato di piombo, di arseniato ammonico-magnesio, di ossalato di calcio, ecc. Molti precipitati sono *neri*, tali sono ad esempio i solfuri di piombo, argento, rame, la polvere di antimonio o di stagno precipitata dalla soluzione del cloruro di antimonio o di cloruro di stagno collo zinco; *gialli* quali i cromati di piombo, joduro di piombo, solfuro di arsenico, solfuro di cadmio, o *ranciati* quali il solfuro di antimonio, o *rossi* come il *joduro mercurico* e il *cromato d'argento; verdi* quali l'*arsenito di rame*, gli *idrati di cromo e di nickel; rosso mattone* il ferrocianuro di rame e l'idrato ferrico; *azzurri* il ferrocianuro ferrico (bleu di Prussia) e il ferrocianuro ferroso (bleu di Turnbull).

Chi ha pratica nell'analisi tiene molto conto della gradazione di colore; ad esempio il joduro di argento od il fosfato di argento si depositano con color *giallo pallido; giallo vivo* è il solfuro d'arsenico e anche il solfuro di cadmio; *azzurro chiaro* è l'arseniato di rame. Il colore di certi precipitati non si vede bene se non guardando la massa riunita del precipitato; ad esempio il bromuro d'argento sembra quasi bianco quando è ancora sospeso nel liquido ed è in piccola quantità, mentre si vede che è bianco giallastro se si guarda il precipitato raccolto nel fondo del vaso. Alcune sostanze non manifestano il loro aspetto proprio se non quando il reattivo è in eccesso o nelle proporzioni volute per formare il composto colorato; ad esempio, facendo passare una corrente di H^2S in una soluzione di sublimato corrosivo si ottiene prima un precipitato bianco, che passa successivamente al color giallo bruno e poi finalmente diviene nero quando tutto il mercurio coll'eccesso di reattivo è trasformato in HgS. Quando si precipita una soluzione di un sale mercurico con joduro di potassio si ha un precipitato giallo rossastro che passa al rosso vivo quando la quantità di joduro potassico corrisponde esattamente a una molecola di joduro mercurico formatosi.

Influenza di altri solventi sulla precipitazione. — In alcune reazioni si producono dei precipitati se le soluzioni sono sufficientemente concentrate, ma non si ha più precipitato se la soluzione è molto diluita; però se si aggiunge un altro solvente in cui il corpo che si deve produrre sia affatto insolubile, allora si otterrà precipitato anche in soluzione diluita. Questo è il caso dei sali di calcio che precipitano coll'acido solforico se la soluzione non è troppo diluita:

$$CaCl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HCl,$$

si produce del solfato di calcio che è insolubile nell'alcol; quindi aggiungendo dell'alcol al liquido si produrrà precipitazione del solfato di calcio anche in soluzione molto diluita.

Altro esempio sulla influenza di un solvente sulla completa precipitazione l'abbiamo nell'aggiunta del cloruro di ammonio quando si precipita il magnesio coll'ammoniaca ed il fosfato di sodio; si precipita il fosfato ammonico-magnesico:

$$Na^2HPO^4 + MgCl^2 + NH^4.OH + 2NH^4.Cl =$$
$$= Mg.NH^4.PO^4 + 2NaCl + H^2O + 2NH^4Cl.$$

Il cloruro di ammonio non entra in reazione, ma serve ad impedire che si precipiti dell'idrato di magnesio coll'ammoniaca:

$$MgCl^2 + 2NH^4.OH = Mg(OH)^2 + 2NH^4Cl$$

e quindi il fosfato ammonico-magnesico sarebbe mescolato con idrato di magnesio; il cloruro di ammonio ha per ufficio di formare un composto: $MgCl^2.2NH^4Cl$ stabile che non è decomposto dall'ammoniaca e quindi impedisce che si precipiti dell'idrato di magnesio.

Solubilità dei precipitati. — Quando si è prodotto un precipitato bisogna bene osservare come si comporta aggiungendo gradatamente un eccesso di reattivo. Può rimanere insolubile: ad esempio quando si tratta una soluzione di cloruro ferrico con potassa caustica si ha un precipitato rosso mattone di idrato ferrico insolubile in un eccesso di reattivo. Invece, spesse volte il precipitato prodotto si scioglie più o meno rapidamente in un eccesso di reattivo e ciò perchè il composto precipitato reagisce col reattivo formando un nuovo composto solubile; uno degli esempi più comuni l'abbiamo nei sali di alluminio i quali colla potassa precipitano l'idrato di alluminio:

$$AlCl^3 + 3KOH = Al(OH)^3 + 3KCl$$

ma aggiungendo un eccesso di potassa l'idrato di alluminio si ridiscioglie formando dell'alluminato potassico solubile:

$$Al(OH)^3 + KOH = AlO(OK) + 2H^2O.$$

Così pure avviene dei sali di zinco. Egualmente quando trattasi una soluzione di un sale mercurico con joduro potassico ottiensi un precipitato rosso di HgJ^2 che scompare per l'aggiunta di un lieve eccesso di joduro potassico formandosi del jodomercurato potassico solubile: $HgJ^2.2KJ$.

Bisogna anche notare se il precipitato è insolubile solamente a freddo o se si ridiscioglie scaldando il liquido come avviene ad esempio per il cloruro di piombo, il tartrato acido di potassio. In altri casi il precipitato si scioglie non nell'acqua ma negli acidi come ad esempio il fosfato ammonico-magnesico, che è solubile negli acidi minerali e anche nell'acido acetico, e l'ossalato di calcio solubile negli acidi minerali e non nell'acido acetico. Si hanno poi dei precipitati che non si sciolgono nè nell'acqua nè negli acidi a freddo nè a caldo.

Molti precipitati si sciolgono in alcuni sali e principalmente nel cloruro di ammonio; come ad esempio trattando un sale di magnesio con potassa dà un precipitato bianco di $Mg(OH)^2$ solubile nel cloruro di ammonio, formandosi:

$$Mg(OH)^2 + 2NH^4.Cl = MgCl^2 + 2NH^3 + 2H^2O.$$

In altri casi il precipitato si scioglie nel cloruro di ammonio poi dopo un certo tempo riprecipita; ad esempio aggiungendo acqua di calce in eccesso alla soluzione di acido tartarico ottiensi un precipitato di tartrato di calcio, solubile nel cloruro di ammonio ma poi dopo un certo tempo il tartrato di calcio si rideposita sulle pareti del vaso in bei cristalli.

Reazioni con sviluppo di gas. — In molte reazioni non ha luogo la formazione di un precipitato ma invece la reazione si manifesta con effervescenza e si sviluppano dei gas o vapori che possono essere incolori o colorati. Ad esempio trattando un carbonato con acido cloridrico si sviluppa dell'*anidride carbonica* incolora:

$$CaCO^3 + 2HCl = CaCl^2 + CO^2 + H^2O.$$

Trattando il biossido di manganese con HCl oppure con acido solforico e cloruro di sodio si sviluppa del gas *cloro* di colore giallo verdastro. Trattando i cloruri con acido solforico si sviluppano dei fumi bianchi dovuti al gas acido cloridrico; il gas può essere incoloro ma di odore speciale (esempio acido solfidrico) oppure può essere combustibile, come ad esempio l'*idrogeno* che si sviluppa dallo zinco coll'acido solforico oppure l'*ossido di carbonio* che si ha dall'acido ossalico coll'acido solforico concentrato; scaldando un clorato si sviluppa gas ossigeno incoloro.

Un semplicissimo apparecchio può servire a vedere se e quale gas si sviluppa in una reazione. Si mette la sostanza in un piccolo tubo da saggio (fig. 2) munito di un tappo a due fori, per uno dei quali si innesta un imbuto lungo affilato che va sino al fondo del tubo e per l'altro un tubo di vetro piegato che permetta di far gorgogliare il gas in un reattivo oppure ricurvo per raccogliere il gas in una campanella sopra il mercurio o sull'acqua. Messa la sostanza in B vi si versa sopra l'acido od altro reattivo per A e si nota se vi ha o no sviluppo di gas dall'estremo C.

Reazioni colorate. — Interessanti sono anche le reazioni che non producono precipitati ma bensì delle colorazioni le quali possono essere caratteristiche della presenza di certi corpi. Ad esempio quando si tratta

la soluzione di un sale ferrico con solfocianato potassico non ottiensi precipitato, bensì una intensa colorazione rossa. Colorazioni caratteristiche sono quelle ad esempio che producono i composti di manganese quando si trasformano in manganati e permanganati; una bella reazione colorata è data ad esempio dai sali di chinina con acqua di cloro e poi con ammoniaca.

Il cambiamento di colorazione di una soluzione sotto l'influenza ad esempio dell'idrogeno nascente può essere caratteristico di certi corpi; ad esempio

Fig. 2. — Apparecchio per riconoscere l'anidride carbonica.

una soluzione gialla di un cromato o di un bicromato trattata con acido cloridrico e zinco (idrogeno nascente) passa al color verde o violetto per riduzione dell'acido cromico: H^2CrO^4 in ossido cromico: Cr^2O^3 che resta sciolto come sale di cromo.

In molti casi la soluzione colorata può venire decolorata; ad esempio le soluzioni rosso-violette di permanganato si decolorano: coll'acido solfidrico, con molte materie organiche, coll'idrogeno nascente ed in genere cogli agenti riduttori. In altri casi la decolorazione non è profonda e la colorazione ritorna stando all'aria; ad esempio se in una soluzione di acido idrosolforoso (oppure di un solfito ridotto con una lamina di zinco) si versa un poco di soluzione d'indaco, il colore di questo scompare, ma riappare quando si lascia la soluzione incolora o gialla all'aria.

Bisogna anche notare come si comportano certe colorazioni che sono comuni a vari corpi, con alcuni reattivi, per poterle distinguere. Ad esempio, i solfocianati, gli acetati ed i meconati si colorano in rosso sangue col cloruro ferrico; se si tratta la soluzione colorata con acido cloridrico, non in grande eccesso, scomparirà la colorazione rossa degli acetati mentre rimarranno inalterate le altre due; se poi a queste si aggiunge del cloruro d'oro scompare la colorazione dei solfocianati con intorbidamento del liquido mentre rimane ancora quella dei meconati.

Col cloruro mercurico la colorazione rossa del solfocianato ferrico scompare; mentre la colorazione rossa dovuta agli acetati rimane.

La colorazione di certi liquidi si fa alle volte più o meno intensa per l'azione del calore; le soluzioni ad esempio anche diluite di cloruro ferrico che sono appena giallognole aumentano di colore sino a diventare rossastre, per l'azione del calore. La colorazione azzurra invece prodotta dall'amido col jodo scompare per riscaldamento e ritorna lasciando raffreddare.

Reazioni colorate si osservano bene con listerelle di carta imbevuta di soluzioni reattive. Ad esempio una carta imbevuta di soluzione diluita di bicromato potassico diventa verde col gas solforoso, una carta imbevuta di soluzione di nitrato mercuroso annerisce coll'ammoniaca, col gas solforoso e con altri gas riduttori.

Reazioni negative. — È necessario tener conto anche delle reazioni negative, cioè di quei casi in cui aggiunto il reattivo non si produce nessuna reazione cioè nessun fenomeno apparente. Ad esempio se in una soluzione acidulata con acido nitrico verso del nitrato d'argento e non ottengo nessun precipitato, nemmeno un lieve intorbidamento, allora ne concludo che in quel liquido non esistono gli acidi cloridrico, bromidrico, jodidrico nè i loro sali. Se ad esempio in una soluzione acidulata con acido cloridrico verso del cloruro di bario e non ottengo nessun intorbidamento, ne traggo la sicura conclusione che quel liquido non contiene solfati. In questo modo appunto per via di eliminazione, e mediante i reattivi generali, si riesce ad analizzare delle miscele anche molto complesse.

Due o più serie di composti di uno stesso metallo. — Molti metalli formano più di una serie di composti ed in ogni serie si comportano con reazioni speciali, talvolta così diverse che si direbbe esistere in soluzione un metallo di natura diversa. Ad esempio il ferro forma varie serie di composti, ma le due più importanti per l'analisi sono i sali *ferrosi* ed i sali *ferrici*; i sali ferrosi si dicono anche i sali di ferro al *minimum* ed i sali ferrici i sali di ferro al *maximum*; ad esempio:

FeO ossido ferroso	Fe^2O^3 ossido ferrico
$FeCl^2$ cloruro ferroso	$FeCl^3$ cloruro ferrico
ecc.	ecc.

In modo simile si hanno i sali *rameosi* e *rameici*, *manganosi* e *manganici*, *mercurosi* e *mercurici*, ecc.

I sali al *minimum* per *ossidazione* si trasformano in sali al *maximum* e qui per ossidazione intendiamo anche la clorurazione, ecc. Ad esempio:

$$2FeO + O = Fe^2O^3$$
$$FeCl^2 + Cl = FeCl^3.$$

I sali al *maximum* invece per *riduzione* si trasformano in sali al *minimum*. L'acido solfidrico ad esempio riduce i sali ferrici in ferrosi:

$$2FeCl^3 + H^2S = 2FeCl^3 + 2HCl + S.$$

Bisogna tener conto di questi fatti per non incorrere in errori gravi, perchè, lo ripetiamo, le reazioni caratteristiche delle due serie di composti sono assai diverse.

II. OPERAZIONI GENERALI DELL'ANALISI CHIMICA

Prima di procedere allo studio dell'analisi è necessario conoscere le diverse operazioni che possono occorrere per compiere un lavoro analitico. Sono in fondo però le stesse operazioni che bisogna mettere in pratica in laboratorio per qualunque altro lavoro di Chimica.

Le operazioni si possono distinguere, benchè non vi sia una distinzione ben netta, in: *meccaniche*, *fisiche* e *chimiche*.

A) **Operazioni meccaniche**. — Comprendono la *triturazione*, la *polverizzazione*, la *porfirizzazione*, la *granulazione*, la *levigazione*, la *decantazione*, la *filtrazione*, il *lavaggio*.

Prima di sciogliere o di far reagire i corpi che si debbono sottoporre all'analisi è necessario che siano ridotti in minime particelle, cioè che siano ridotti in polvere fina.

Triturazione. — Se un corpo non è friabilissimo bisogna, prima di polverizzarlo, ridurlo in frantumi più o meno piccoli pestandolo in un mortaio di ghisa, di acciaio, di porcellana o di vetro, secondo che è più o meno duro. Nel maggior numero dei casi basta un piccolo mortaio di vetro o di porcellana.

Polverizzazione. — Questa operazione si eseguisce in mortai come la precedente. Servono bene in questo caso i mortai di pietra dura quale l'agata (fig. 3).

Per sostanze molto dure quali certi minerali è utile usare un piccolo mortaio di acciaio ben temperato, detto mortaio di Abich, quale è rappresentato dalla figura 4.

Porfirizzazione. — La porfirizzazione si mette in pratica specialmente per quelle sostanze assai dure come sono molti silicati, le quali non si possono ridurre in polvere coi mezzi ordinari, per cui conviene macinarli a lungo sopra disco di porfido con pestello piatto pure di porfido, e se occorre conviene anche inumidirle con acqua in modo da formare una pasta molle che si può poi macinare. Si può fare la porfirizzazione anche in un mortaio di agata.

Granulazione. — Serve per dividere in particelle piccole i metalli facilmente fusibili quali lo stagno, il piombo e molte leghe. Consiste nel fondere il metallo e a poco a poco versarlo nell'acqua mantenuta in agitazione. Si può anche versare il metallo fuso (ad esempio lo stagno) in una scatola di legno duro (di bosso), poi agitare bene sino a raffreddamento. Si può anche versare il metallo fuso in un mortaio caldo e agitare col pestello sino a raffreddamento.

Fig. 3.
Mortaio di agata.

Fig. 4.
Mortaio di Abich.

I metalli meno fusibili si possono ridurre in piccole particelle o colla lima o riducendoli prima in fili o lamine sottili, poi tagliuzzarli.

Alcuni metalli quali lo zinco sono friabili a temperatura ordinaria e si possono polverizzare, così a temperatura 100°-150° diventano malleabili e duttili e verso 200° di nuovo fragili e polverizzabili.

Levigazione. — La levigazione consiste nel separare meccanicamente due corpi di cui uno sia in particelle piccole e l'altro in particelle più grosse, come ad esempio l'argilla dalla sabbia. Si tritura la sostanza con acqua agitando bene in modo da avere un liquido torbido, poi si lascia in riposo un poco per dar tempo alle particelle grosse di separarsi e si decanta rapidamente il liquido sovrastante, ancora torbido. Si può ripetere metodicamente l'operazione con nuova acqua. È in questo modo che con speciali apparecchi si può fare ad esempio l'analisi meccanica del terreno.

La *separazione meccanica* di particelle grosse dalle piccole spesso si può fare mediante stacci di seta od in certi casi di analisi delicate anche con rete di sottile filo di platino.

Alcune volte occorre fare la separazione meccanica di particelle più o meno grosse mescolate con altre, mediante pinzette a punta di platino, procurando di togliere quelle particelle che ad occhio nudo o colla lente si dimostrano della stessa natura.

Se uno dei corpi è magnetico, come è il caso in alcuni metalli, si fa la separazione meccanica mediante una *calamita*. In questo modo si separa l'ossido

magnetico di ferro, come pure granuli di ferro, nichel o cobalto che trovansi nelle meteoriti, nelle scorie, ecc.

Tutto ciò vale specialmente per separare un corpo solido da un altro corpo solido, ma più spesso nell'analisi occorre separare un liquido da un corpo solido ed allora servono principalmente la *decantazione* e la *filtrazione;* in altri casi serve la *distillazione.*

Decantazione. — Questa operazione si mette in pratica specialmente quando si dispone di molta sostanza e quando la materia solida immersa nel liquido è pesante e cade al fondo facilmente.

Se il precipitato è fioccoso o gelatinoso la decantazione è quasi impossibile o assai imperfetta.

Se si tratta, ad esempio, una soluzione di acetato di piombo con acido cloridrico e si lascia a sè il liquido, vedremo che il precipitato bianco di cloruro di piombo, essendo cristallino e pesante, cade facilmente al fondo e potremo quindi con un sifone separare il liquido limpido sovrastante. Se invece trattiamo una soluzione di allume con ammoniaca otterremo un precipitato gelatinoso di allumina che difficilmente potremo separare dal liquido se non colla filtrazione.

La separazione del liquido dal precipitato può effettuarsi in diversi modi: o inclinando il vaso facendo in modo che esca il liquido e non il precipitato, ma è questo un metodo grossolano, oppure, specialmente quando il precipitato è leggiero e si smuove facilmente al minimo movimento del liquido, adoperando un *sifone* o una *pipetta.* Fatta una prima decantazione si agita il precipitato con nuova quantità di acqua distillata, si lascia in riposo e si decanta il liquido limpido di nuovo. Si può, occorrendo, ripetere l'operazione sino a che il precipitato sia completamente lavato e un poco di liquido evaporato non lasci più residuo. S'intende che il liquido non lascierà più residuo se il precipitato è costituito da una o più sostanze completamente, o quasi, insolubili.

Filtrazione. — È questa una operazione meccanica o meccanico-fisica della più alta importanza; è di uso frequentissimo e spesso dipende da una buona filtrazione tutto il risultato di un'analisi.

È fondata sulla proprietà che hanno la carta senza colla ed altre sostanze porose di lasciar passare i liquidi e di trattenere invece le sostanze solide anche in particelle tenuissime.

Nell'analisi chimica come sostanza porosa si adopera quasi sempre la carta senza colla; in certi casi, quando i liquidi fossero molto alcalini o molto acidi e che intaccherebbero la carta, bisogna filtrare attraverso amianto, vetro filato (detto *lana di vetro*), ecc. Però, lo ripetiamo, le operazioni di analisi qualitativa e quantitativa si fanno quasi unicamente con carta. Colla carta si fanno i cosidetti *filtri senza pieghe o con pieghe.*

La carta deve essere senza colla, guardata attraverso la luce non vi si devono scorgere soluzioni di continuità, deve lasciar filtrare rapidamente il liquido perfettamente limpido. I filtri senza pieghe si fanno piegando su se stesso due volte un foglio di carta con forma circolare (fig. 5). I filtri senza pieghe devono essere posti nell'imbuto in modo che tocchino uniformemente la superficie interna dell'imbuto, come nella figura 6 e non come nella figura 7.

Fig. 5.
Modo di piegare la carta per preparare i filtri senza pieghe.

Fig. 6. — Modo esatto Fig. 7. — Modo errato
di porre i filtri nell'imbuto.

I filtri a pieghe filtrano rapidamente e devono essere usati quando interessa di più esaminare il liquido e trascurare il precipitato, mentre i filtri senza piega sono indispensabili quando si debba raccogliere il precipitato. Il precipitato si lava meglio nei filtri senza pieghe. Si avverta che il filtro non deve mai sporgere fuori dall'imbuto ma deve invece essere a circa 1-2 cm. sotto l'orlo dell'imbuto.

Quando si filtra è utile umettare prima il filtro con un poco di liquido solvente che si vuol filtrare; se si deve filtrare una soluzione acquosa si bagnerà con un poco di acqua, se si deve filtrare una soluzione alcolica si bagnerà con un poco di alcol, ecc.

Condizione essenziale per una buona filtrazione è la bontà della carta. Non deve contenere quasi niente di materie minerali e specialmente dell'ossido di ferro e dei sali calcari che sarebbero sciolti dagli acidi.

Trovansi ora in commercio moltissime qualità di carta oltre l'antica carta detta *carta svedese* o *carta Berzelius,* perchè fabbricata secondo le norme date da questo illustre chimico e destinata unicamente per uso chimico. Troviamo ora in commercio la cosidetta carta lavata coll'acido cloridrico o coll'acido fluoridrico che contiene quasi nulla di materie minerali e filtra rapidamente.

Quando occorresse prepararsi i filtri lavati si prende della buona carta non lavata, se ne tagliano molti filtri e questi sovrapposti a pacchi l'uno sull'altro e fra due dischi di vetro si mettono in un vaso

[illegible] cloridrico pre- [illegible] 1,12 e 2 p. di [illegible], poi si fa scolare [illegible] a poco a poco con acqua di- [illegible], poi si ripete il [illegible] non abbia più reazione [illegible] con il nitrato d'argento.

[illegible] essere preceduta dalla [illegible] quando il precipitato è [illegible], gettato subito sul [illegible] gran parte i pori. Lavato

Fig. 8. — Apparecchio di Fresenius per lavare i filtri.

[illegible] il precipitato per decantazione, che è però difficile pei corpi gelatinosi e mucilaginosi, si getta sul filtro e si termina di lavare con acqua.

Per favorire la filtrazione è utile alle volte una leggera aspirazione, cioè diminuire la pressione sotto il filtro. L'apparecchio come è rappresentato dalla figura 9 può servire benissimo e può essere costruito in ogni laboratorio. Si mette l'imbuto sul collo d'una piccola boccia con tappo a due fori, pel secondo foro passa un tubo di vetro collegato con un tubo di gomma che comunica colla boccia A piena d'acqua; abbassando la boccia B, vuota, l'acqua da A, essendo due vasi comunicanti, tende a passare in B e quindi l'aria dalla boccia C passa in A e si fa un'aspirazione. Una qualunque delle ordinarie pompe ad acqua può servire.

Anche gli imbuti della forma rappresentata dalla figura 10 sono utili; il peso della colonna liquida che [illegible] per aspirare il liquido attraverso il filtro.

[illegible]. — Spesso la riuscita dell'analisi dipende da un lavaggio ben fatto; bisogna che il precipitato sia completamente liberato dal liquido in cui si è deposto: bisogna lavare metodicamente sino a che il filtrato non dia più reazione dei corpi che si vogliono eliminare.

Il lavaggio si compie mediante un sottile getto di acqua o di altro liquido, se occorre, mediante una *fiala o boccia a getto*, detta anche *pissette* (fig. 11).

Fig. 9. — Apparecchio per filtrare a pressione diminuita.

In molti casi si lava prima per decantazione, filtrando prima il liquido decantato, poi gettando sul filtro il precipitato e continuando a lavare. La boccia di lavaggio deve essere a fondo non troppo spesso perchè, se occorre, si possa scaldare l'acqua che deve servire al lavaggio.

B) **Operazioni fisiche e fisico-chimiche.** — Le più importanti sono: la *distillazione*, la *fusione*, la

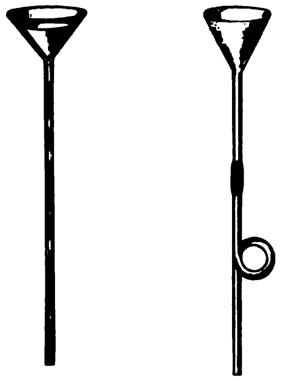


Fig. 10. — Imbuti per filtrare.

Fig. 11. — Boccia a getto.

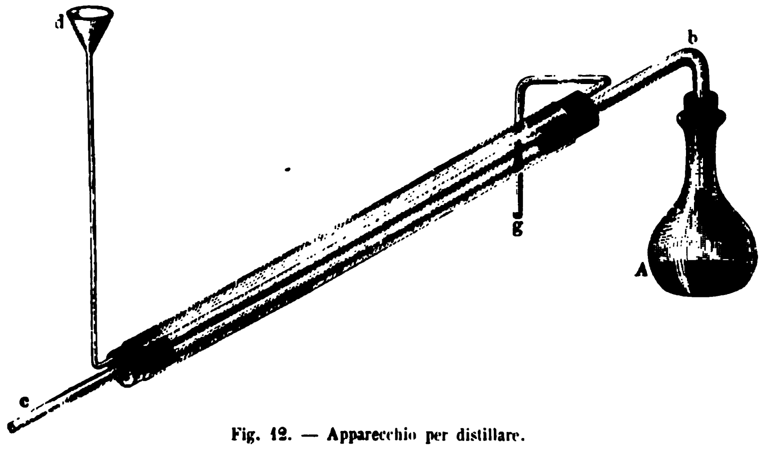


Fig. 12. — Apparecchio per distillare.

evaporazione, la ***sublimazione***, la ***soluzione*** e la *cristallizzazione*.

Distillazione. — Nella analisi inorganica poche volte occorre di far uso della distillazione; può occorrere di distillare per ricuperare il solvente (alcol, etere, ecc.), che ha servito in una reazione o per una estrazione, oppure in certi casi per stabilire la natura di una data sostanza; ma questo è il caso principalmente delle sostanze organiche; quali l'acido formico, l'acido acetico, ecc.

L'apparecchio rappresentato dalla figura 12 può servire a distillare; non ha bisogno di spiegazione. Se occorre determinare il punto di ebollizione occorre immergere nel vapore del liquido bollente un termometro. Ogni sostanza ben definita ha un punto di ebollizione fisso, costante; l'acido acetico bolle a 118°, l'acido formico a 100°, l'alcol a 78°, l'etere a 34°,9, ecc.

Fusione. — È una operazione mediante la quale per l'azione del calore si fa passare un corpo dallo stato solido allo stato liquido. Se la sostanza contiene molta acqua di cristallizzazione, come avviene per molti sali, allora per l'azione del calore fonde nella propria acqua di cristallizzazione e si ha la ***fusione acquea***, poi scacciata l'acqua di cristallizzazione il corpo ridiventa solido e solo a temperatura più elevata fonde veramente, subendo la *fusione ignea*. Tale il caso del fosfato, solfato e carbonato di sodio. La fusione può avere per iscopo o di disidratare un corpo, o di combinare tra loro più corpi come ad esempio lo stagno col piombo e coll'antimonio per fare delle leghe, e la fusione di un miscuglio a molecole eguali di carbonato potassico e di carbonato sodico per avere il carbonato sodicopotassico: $KNaCO^3$; la fusione può anche avere per iscopo di separare il minerale dalla sua ganga come ad esempio il solfuro di antimonio grezzo (stibina) che per fusione dà il solfuro di antimonio separato dalla materia terrosa.

La fusione dei corpi si eseguisce in piccoli crogiuoli di platino o di porcellana o anche dentro tubi di vetro difficilmente fusibile. Per grosse quantità (fusione e depurazione dell'argento, ecc.) si usano crogiuoli di argilla refrattaria, scaldati col carbone.

Punto di fusione dicesi la temperatura alla quale un corpo passa dallo stato solido allo stato liquido:

quella temperatura rimane costante per tutto il tempo che dura la fusione. Per determinare il punto di fusione di una sostanza se ne introduce una piccola quantità in un tubo di vetro del diametro di circa 1-2 mm. e a pareti sottilissime e chiuso ad un estremo. Questi tubetti si fanno facilmente stirando alla fiamma un tubo d'assaggio a pareti sottili. Il tubo con dentro la sostanza si mette vicino ad un termometro in modo che la parte del tubo contenente

Fig. 13. — Apparecchio per determinare il punto di fusione.

la sostanza tocchi il bulbo del termometro. Si immerge poi il termometro in acqua se la sostanza fonde prima di 100° oppure nell'olio o nell'acido solforico. Il termometro deve essere sospeso con un filo in modo che con esso si possa liberamente agitare il liquido e cogliere bene il punto in cui la sostanza fonde (fig. 13). Si deve scaldare adagio. Può servire anche un bagno di paraffina.

Diamo la temperatura di fusione di alcuni corpi più comuni:

Fosforo	44°
Solfo	114°
Stagno	228°
Piombo	325°
Antimonio	430°
Bismuto	267°
Acido benzoico	121°-122°
» salicilico	156°
» succinico	180°

Molti composti minerali fondono a temperatura molto alta; i sali alcalini fondono in liquido incoloro che per raffreddamento si rapprende in massa cristallina; la fusione dei sali alcalini ha luogo anche sulla lastra di platino se si scalda sulla punta della fiamma Bunsen o meglio se si aiuta l'azione della fiamma col cannello; i sali alcalini anidri fondono da 650° a 1100°. Però il punto di fusione è assai diverso secondo che la sostanza contiene o no acqua di cristallizzazione; ad esempio, il solfato di sodio cristallizzato: $Na^2SO^4 + 10H^2O$ fonde a 34° nella propria acqua di cristallizzazione, ma continuando a scaldare il sale perde l'acqua di cristallizzazione, diventa anidro ed allora si solidifica di nuovo poi scaldando a temperatura alta (843°) fonde (V. sopra *Fusione acquea* e *Fusione ignea*).

Nell'analisi chimica minerale di raro occorre determinare il punto di fusione: l'essenziale è verificare qualitativamente se una sostanza è o no facilmente fusibile.

Evaporazione. — È una operazione che si ha bisogno di mettere in pratica di frequente nell'analisi. Ha per iscopo di separare più o meno rapidamente una sostanza volatile da una meno volatile o fissa; la parte volatile si perde perchè non si condensa nè si raccoglie come nel caso della distillizione. Se si scioglie una sostanza in un eccesso di acido cloridrico e si deve scacciare l'acido cloridrico in eccesso, si evapora; così pure se si vuol concentrare una soluzione acquosa. Qui bisogna avvertire che se la sostanza che si evapora è acida, o di odore sgradevole è necessario fare l'evaporazione sotto un camino o cappa ove siavi aspirazione affinchè i vapori non si spandano nell'ambiente.

L'evaporazione si fa a b. m. se la sostanza da evaporare è volatile facilmente (alcol, etere, acqua, acido cloridrico, ecc.); bisogna invece fare la evaporazione, specialmente quando la soluzione è concentrata, a bagno di sabbia, o con molta cautela, a fuoco nudo o fuoco diretto se la sostanza da scacciare bolle a temperatura alta (acido solforico) e se la materia residua non si scompone. Alle volte anzi conviene calcinare alquanto il residuo secco dell'evaporazione per renderlo insolubile (acido metastannico, ecc.). L'evaporazione a secco non si deve mai fare a fuoco nudo se vi sono sostanze scomponibili, come ad esempio sostanze organiche. Se si teme che durante la evaporazione possa cadere il polviscolo atmosferico od altre sostanze estranee nel liquido da evaporare sarà bene tenere sulla cassula un imbuto di vetro con orlo rientrante.

L'evaporazione, in molti casi, si fa a temperatura ordinaria, mettendo il liquido entro cassule a fondo largo, o entro vasi piatti di vetro (cristallizzatoi) o entro vetri da orologi. Si facilita l'evaporazione tenendo la soluzione entro un disseccatore di vetro con dell'acido solforico concentrato o del cloruro di calcio: come, ad esempio, quello della figura 14 od altro analogo, col quale si può rarefare l'aria mediante una pompa e rendere più sollecita la evaporazione.

Se una sostanza deve cristallizzarsi da un solvente che si evapora, cristallizza in generale meglio quanto più l'evaporazione è lenta.

Il caso più generale è di fare l'evaporazione a bagno maria, nel qual caso la temperatura non oltrepassa 95°-100°. Un piccolo recipiente di rame pieno d'acqua, con diversi anelli o cerchi, serve benissimo. Il bagno maria a livello costante di Fresenius è molto comodo (fig. 15); *g* è un vaso di rame con anelli, in comunicazione mediante un tubo di gomma *e* con un vaso *l k m* pieno d'acqua e posto sul sostegno *c d o* che può alzarsi e abbassarsi. Il vaso *l k m* entra in una scatola *a b*. Quando l'acqua è evaporata in *g* sotto il livello *h i* entra per *n m* l'aria in *l k*, e ne esce l'acqua nella scatola *a b* e nel vaso *g*. Il pezzo *n m* è una valvola mobile.

Fig. 14. — Disseccatore ad acido solforico.

In quanto alla natura del vaso entro cui si mette il liquido da evaporare, bisogna notare che servono bene cassule di platino o di porcellana o vasi di vetro. Se l'evaporazione dura lungo tempo i vasi di vetro possono restare intaccati, specialmente se il liquido è alcalino. I vasi di platino servono bene nel maggior numero dei casi e l'evaporazione è più rapida.

Sublimazione. — Quando per l'azione del calore si trasforma un corpo solido in vapore e si condensa questo raffreddandolo in modo da riottenere il corpo solido, si compie ciò che dicesi *sublimazione* e *sublimato* dicesi la sostanza che si ottiene. Nell'analisi si fa la sublimazione entro tubi da saggio ed è assai utile perchè serve a riconoscere molte materie volatili, quali l'acido arsenioso, l'acido salicilico, gli acidi benzoico e succinico i cui vapori eccitano la tosse, ecc.

Soluzione. — È l'operazione che si ha bisogno di mettere in pratica più di frequente nell'analisi. Generalmente si hanno da considerare due casi: o la sostanza si scioglie inalterata nel solvente e si può ricuperarla per eliminazione del solvente, come, ad esempio, lo zucchero, il solfato di sodio, ecc., nell'acqua, oppure la sostanza rimane trasformata dal solvente come, ad esempio, un metallo che si scioglie nell'acido nitrico rimane sciolto in forma di nitrato e per evaporazione del solvente rimane il nitrato metallico.

Bisogna distinguere varî casi, secondo che in un solvente liquido si deve sciogliere un gas, un liquido od un solido.

Molti gas sono solubili nell'acqua, altri sono poco solubili nell'acqua e molto solubili nell'alcol. In generale un gas si scioglie in maggiore quantità quanto più la temperatura è bassa. Un gas, sciogliendosi, può formare in molti casi dei veri composti col solvente come, ad esempio, coll'acqua: $Cl^2.10H^2O$, $HCl.3H^2O$, ecc.

Fig. 15. — Bagno maria a livello costante, di Fresenius.

Per mezzo dei solventi si possono separare dei gas tra loro; se, ad esempio, si ha una miscela di gas ammonico e di azoto, coll'acqua si assorbe l'ammoniaca e quasi niente di azoto. I gas si separano dal vapore d'acqua, cioè si disseccano, con sostanze capaci di assorbire il vapore d'acqua e non agire sul gas; servono, ad esempio, secondo i casi, il cloruro di calcio, l'anidride fosforica, la potassa caustica.

Riguardo la solubilità reciproca dei liquidi si hanno principalmente due casi: liquidi che si sciolgono reciprocamente in tutte le proporzioni a temperatura ordinaria o a temperatura non molto elevata, come, ad esempio, acqua ed alcol, acqua e fenolo, etere e cloroformio, ecc.; oppure liquidi che non si mescolano affatto o in proporzioni molto limitate, come, ad esempio, l'acqua ed il benzene, l'acqua ed il cloroformio.

Si utilizzano questi fatti per la separazione analitica di alcuni corpi; ad esempio, se noi mediante il cloro mettiamo in libertà il bromo da un bromuro, il liquido acquoso si colora in rosso, il bromo resta sciolto nell'acqua; se noi aggiungiamo a questa soluzione dell'etere o del cloroformio, questi sciolgono il bromo meglio dell'acqua e lo tolgono alla soluzione

acquosa; l'acqua si scolora mentre il solvente aggiunto si colora in rosso.

La soluzione di un corpo solido in un liquido è il caso più generale e serve di frequente nell'analisi a scopo di separazione di un corpo da un altro.

Il solvente più comune è l'acqua; vi sono sostanze che sono solubilissime nell'acqua, come, ad esempio, il cloruro di calcio, il solfato di zinco, ecc.; altre che sono solubili, quali, ad esempio, il solfato di rame, il cloruro di sodio, ecc.; altre che si sciolgono poco, come, ad esempio, il solfato di calcio, il cloruro di piombo; altre che sono quasi insolubili, come, ad esempio, il carbonato di calcio, il solfato di bario, il cloruro di argento, ecc.

In generale i corpi si sciolgono più a caldo che a freddo, come, ad esempio, il nitrato potassico, il solfato di rame, il cloruro di piombo, ecc.; ma si hanno molti casi in cui si sciolgono più a freddo che a caldo, come, ad esempio, l'*aconitato di calcio*, l'*idrato di calcio*, il *canforonato di calcio*, il *citrato di calcio*, ecc. Una soluzione fredda di citrato di calcio scaldata all'ebollizione lascia precipitare il citrato di calcio.

In alcuni casi la solubilità è proporzionale alla temperatura, come è il caso del cloruro di potassio:

Temperatura	Sale KCl sciolto %
0°	29,23
20°	34,70
40°	40,18
60°	45,66

Come si vede, la differenza è costante ed è = 5,47: così è il caso del cloruro di bario e del solfato di potassio. Ma nel maggior numero dei casi la solubilità non è proporzionale alla temperatura e la quantità di materia sciolta cresce più che colla temperatura, come, ad esempio, il nitrato potassico, solubilissimo a caldo.

In altri casi la solubilità cresce assai poco colla temperatura; tale è il caso del cloruro di sodio: 100 parti di acqua a 0° sciolgono 36 p. di NaCl e [illegible] ne sciolgono 39.

Le sostanze saline minerali sono generalmente solubili nell'acqua ma poco solubili nell'alcol e quasi [illegible] insolubili nell'etere, nel cloroformio.

Tenendo conto di tutti questi fatti si utilizza spesse [illegible] azione dei solventi per separare i vari corpi. [illegible] esempio, abbiamo una miscela di solfato di [illegible] solfato di magnesio, potremo, mediante [illegible] sciogliere il solfato di magnesio e lasciare in[illegible] solfato di bario. Se si ha una miscela di [illegible] cloruro di bario, coll'alcol scio[illegible] il primo e non il secondo. Infine ricordiamo [illegible] usarsi il solfuro di carbonio come [illegible]: se si ha una miscela di solfo pre[illegible] metallico e trattasi con solfuro di carbonio, questo scioglie il solfo e non il solfuro metallico.

È qui inoltre da ricordare che le sostanze cristalline solubili filtrano più o meno facilmente, mentre le sostanze amorfe, quali il tannino, gli albuminoidi, la colla, ecc., filtrano molto lentamente; sono, come si dice, *colloidi*.

L'operazione che serve a separare un corpo colloide da un cristalloide dicesi *dialisi*; di questa sarà fatto un breve cenno nella **Zoochimica**.

Cristallizzazione. — I corpi solidi si dicono *amorfi* quando l'assettamento delle loro molecole è uniforme e quindi dimostrano eguali proprietà in tutte le direzioni; diconsi *cristallini* o *cristallizzati* quando le loro molecole si sono disposte regolarmente, vale a dire hanno proprietà diverse secondo le direzioni e quindi si hanno determinate direzioni di densità e coesione, diversa sfaldatura e diverse proprietà termiche ed ottiche. I corpi cristallizzati hanno forma geometrica regolare che dicesi *forma cristallina*. Se la cristallizzazione è avvenuta in condizioni favorevoli e lentamente, i cristalli sono ben fatti, spesso isolati, più o meno grossi. Spesse volte la massa totale del corpo è un aggregato di piccolissimi cristalli e se questi cristalli sono solamente visibili colla lente o col microscopio, allora si dice che la sostanza è *microcristallina*. In un cristallo, si devono distinguere le faccie, gli spigoli e i vertici.

Le forme cristalline dei diversi corpi naturali od artificiali sembrano a prima vista variabili all'infinito, ma attentamente studiati, si scorge che tutte si possono ridurre a sei tipi o sistemi cristallini che sono i seguenti:

1) sistema regolare;
2) » quadratico;
3) » esagonale;
4) » rombico;
5) » monoclino;
6) » triclino.

Tenendo conto del numero, lunghezza ed inclinazione degli assi.

1) *Sistema regolare* (Sin.: *cubico*, *tesserale*, *isometrico*, *monometrico*). — Questo sistema è caratterizzato da tre assi uguali e perpendicolari fra loro. Le principali forme cristalline di questo sistema sono: l'ottaedro regolare, il cubo, il dodecaedro, il triacisottaedro, l'icositetraedro, il tetracisesaedro, l'esacisottaedro.

Cristallizzano in questo sistema, ad esempio: il cloroplatinato di potassio ed altri cloroplatinati, l'allume, l'ossido di ferro magnetico, il cloruro di potassio, il cloruro di sodio, il cloruro di ammonio, il joduro di potassio, il fosforo, l'argento, l'oro, la pirite, la galena, la fluorite. Molte forme *emiedriche* si hanno in questo sistema quali il tetraedro.

2) *Sistema quadratico* (Sin.: *tetragonale, dimetrico, piramidale*). — Questo sistema è caratterizzato da tre assi, due uguali e il terzo più lungo o più corto, ma tutti fra loro perpendicolari. Forme appartenenti a questo sistema sono, ad esempio: ottaedro e prisma a base quadrata. Cristallizzano in questo sistema il fosfato di potassio, la calcopirite, il joduro di mercurio, il biossido di stagno.

3) *Sistema esagonale* (Sin.: *romboedrico*). — Questo sistema è caratterizzato da quattro assi di cui tre uguali nello stesso piano che si tagliano ad angoli di 60° ed il quarto disuguale perpendicolare agli altri tre. La forma fondamentale di questo sistema è la piramide esagonale da cui derivasi il prisma esagonale. Come forma emiedrica si ha il romboedro. Cristallizzano in questo sistema il quarzo, il bismuto, l'arsenico, l'antimonio, il nitrato di sodio, lo spato calcare, l'apatite, la siderite, l'ematite, ecc.

4) *Sistema rombico* (Sin.: *trimetrico, ortorombico, prismatico di Mohs*). — È caratterizzato da tre assi disuguali perpendicolari tra loro. Le principali forme di questo sistema sono il prisma e l'ottaedro rombico. Cristallizzano in questo sistema il nitro, il solfo naturale o cristallizzato dal solfuro di carbonio, il solfato di magnesio, il solfato di zinco, il tartaro emetico, il tartrato sodico-potassico, il tartrato bisodico, il cremortartaro.

5) *Sistema monoclino* (Sin.: *clinorombico, monoclinometrico, monosimmetrico di Groth, zwei-und eingliedrige*). — È caratterizzato da tre assi disuguali, dei quali due obliqui l'uno sull'altro e il terzo perpendicolare agli altri due. Ha un solo piano di simmetria. Le forme principali di questo sistema sono l'ottaedro monoclino o clinorombico (piramide monoclina) e il prisma monoclino. Cristallizzano in questo sistema: il solfo ottenuto per fusione, il gesso, l'acido ossalico, il saccarosio, il solfato di ferro, solfato di potassio, l'acido tartarico, il tartrato bipotassico, l'acetato neutro di rame, l'acetato di zinco, l'acetato neutro di piombo, il cloralio idrato, l'ossalato neutro di ammonio, il borace, la soda caustica, ecc.

6) *Sistema triclino* (Sin.: *clinorombico, triclinoedrico, asimmetrico, anortico, ein-und eingliedrige*). — Assi disuguali; nessun piano di simmetria. Cristallizzano in questo sistema il bicromato di potassio, l'acido borico, il solfato di rame, ecc., e molte sostanze organiche.

Quando i corpi cristallizzano in due o tre sistemi cristallini differenti, diconsi *dimorfi* o *trimorfi*, come ad esempio, il carbonato di calcio e il solfo che sono dimorfi e l'acido titanico che è trimorfo. Quando invece due o più corpi diversi chimicamente cristallizzano nella stessa forma cristallina o in forme cristalline simili, si dicono *isomorfi*. In generale i corpi isomorfi hanno analoga composizione chimica, come ad esempio, gli allumi, i quali tutti appartengono al sistema regolare.

Si possono far cristallizzare i corpi in diversi modi: per via umida o per via secca.

Cristallizzazione per via umida. — Praticamente si possono far cristallizzare molti corpi o per soluzione e raffreddamento o per soluzione e successiva evaporazione del solvente. Nel primo caso si scioglie a caldo un eccesso di sostanza nel solvente, si filtra a caldo se occorre e la soluzione si lascia lentamente raffreddare. Quanto più è lento il raffreddamento tanto meglio si hanno cristalli più grossi. In questo modo si possono ad esempio ottenere dei bei cristalli di nitro o di allume dall'acqua. È utile per avere cristalli più belli tenere la soluzione calda in perfetta quiete. Inoltre è utile che la soluzione non sia satura, a caldo, affinchè non si depositi una gran massa di cristalli.

Quando però la cristallizzazione ha per iscopo di purificare una sostanza e di averla in minuti cristalli, è bene agitare il liquido durante il raffreddamento, affinchè forminsi piccoli cristalli ossia si abbia una poltiglia cristallina; in questo caso i piccoli cristalli non trattengono acqua madre nella quale rimangono le impurezze. Spesse volte è necessario ripetere la cristallizzazione per togliere le ultime traccie di impurezze. Quando la sostanza è molto solubile oppure voglionsi ottenere bei cristalli, conviene la *cristallizzazione per evaporazione del solvente*, cioè sciolta la sostanza, si copre il vaso con un foglio di carta o in altro modo per impedire il polviscolo atmosferico e si lascia a temperatura ordinaria; mano a mano che il solvente evapora, la sostanza si deposita cristallizzata. Anche in questo caso è necessario tenere il vaso in perfetta quiete, o anche imprimere al liquido un lento movimento continuo e uniforme. Spesso per sollecitare l'evaporazione del solvente, specialmente quando la temperatura ambiente è poco elevata, si suole porre il vaso entro campana in cui havvi acido solforico che assorbe i vapori di acqua o di alcol quando questi sono i solventi adoperati. La soluzione da evaporarsi dev'essere contenuta in vasi cilindrici a larga superficie (*cristallizzatoi*); ma per i solventi molto volatili quali l'etere, il solfuro di carbonio, conviene mettere la soluzione in vasi alti e stretti chiusi con carta. Quando occorre invece evaporare rapidamente si può mettere la soluzione in vaso nel quale si farà il vuoto parzialmente.

Si noti che un sale può cristallizzare con quantità di acqua di cristallizzazione diversa, secondo la temperatura; ad esempio l'arseniato ed il fosfato di sodio.

La cristallizzazione per via umida ha luogo anche per mescolanza di solventi. Quando, ad esempio, una sostanza è molto solubile nell'alcol e poco nel-

[illegible]

I[illegible] ... *aumentato di* ... *calcio* ... *confrontato di calcio* ... [illegible]

... *soluzione fredda di citrato* ... *precipitato* ...

In alcuni casi la solubilità ... *temperatura, come è il caso del* ...

[illegible]	
0°	. . . . .
20°	. . .
40°	. . . . .
60°	. . . . .

Come si vede, la differenz[a] ... *così è il caso del cloruro* ... *potassio. Ma nel maggior* ... *lità non è proporzionale* ... *tità di materia sciolta* ... *peratura, come, ad e*[sempio] ... *solubilissimo a caldo.*

In altri casi la solu[bilità] ... temperatura; tale è il ... 100 parti di acqua a ... a 100° ne sciolgono ...

Le sostanze salin[e] ... solubili nell'acqua ... tutte insolubili nell' ...

Tenendo conto ... volte l'azione dei ... Se, ad esempio, ... bario e di solfat[o] ... l'acqua, togliere ... disciolto il solf[ato] ... cloruro di calc[io] ... glieremo il p[recipitato] ... un caso in ... solvente del ... cipitato e s[i] ...

... [qu]esto gruppo ... per iscopo ... composizioni e ... o metamor[fosi] ... analitiche.

[Le più im]portanti sono: la [arrostim]*ento*, la *ridu*[*zione*] ... [*disg*]*regazione*, la *defla*[*grazione*].

... [qu]esto nome a quell'ope[razione] ... [calc]inare un corpo all'aria. ... [sempli]cemente fisica se il corpo ... [riscald]amento all'aria e scaldato ... [l'a]cqua igroscopica che con[teneva] ... [voli]atili cui era mescolato. ... porta con sè l'alterazione ... [s]ubisce all'azione del calore è ... [alterazione] chimica.

... [e]seguisce generalmente scal[dando] ... [cro]giuolo o cassula direttamente ... [può] avere per iscopo l'eliminazione ... [dell'acqu]a, come ad esempio, scaldando ... [l'i]drato di alluminio si ottengono ... [corri]spondenti :

$$[\ldots](OH)^3 = 3H^2O + Fe^2O^3$$

... per iscopo l'eliminazione dell'acido ... [c]arbonati come, ad esempio, nella cal[cinazione del] carbonato calcare:

$$CaCO^3 = CO^2 + CaO.$$

[illegible]

... [pro]tossido ...

$$3M[\ldots] = M[\ldots] - [\ldots]$$

I[n] altri casi la calcinazione ... [elimi]nazione di acqua e di ammoniaca ... il fosfato ammonico-magnesiaco ... pirofosfato di magnesio:

$$2MgNH^4PO^4 = H^2O + 2NH^3 + Mg^2P^2O^7$$

o anche per decomporre certi composti organici quali ad esempio l'ossalato calcare che per calcinazione è trasformato successivamente in carbonato:

$$CaC^2O^4 = CaCO^3 + CO$$

poi in calce viva:

$$CaCO^3 = CaO + CO^2.$$

Spesso si calcina un corpo per disidratarlo e renderlo insolubile; come ad esempio la silice. L'allumina, la silice, l'ossido ferrico ed altri corpi quando sono stati fortemente calcinati assumono uno stato fisico più compatto e diventano più difficilmente attaccabili dai reattivi.

Per queste operazioni servono bene i crogiuoli o le cassule di porcellana o meglio di platino. Con vasi di porcellana o di platino si può scaldare alla temperatura più alta che si può raggiungere colle nostre lampade a gas. Se si opera in grande possono servire i crogiuoli di grafite o i crogiuoli di grès. Ma per le operazioni analitiche generalmente servono i crogiuoli di porcellana o di platino. Un crogiuolo di platino di 25 cm³ di capacità è indispensabile nelle esperienze analitiche; quando si riscaldano i crogiuoli devono essere sostenuti con un triangolo di filo di platino.

I crogiuoli di argento non servono se non in casi speciali.

Anche i tubi di vetro poco fusibile, chiusi ad un estremo o aperti ai due estremi e ripiegati possono servire in molti casi per la calcinazione.

Generalmente per la calcinazione si impiega come mezzo di riscaldamento una lampada Bunsen, ma non potendo usare il gas, anche una buona lampada ad alcol di Berzelius, detta lampada a doppia corrente, può servire benissimo.

Ossidazione e arrostimento. — Accade spesse volte di dover ossidare i corpi che si analizzano e ciò può farsi per via secca o per via umida. Molti

corpi già scaldati nell'aria bruciano ossidandosi, con fiamma più o meno colorata; ad esempio il solfo, che brucia con fiamma azzurra, dando anidride solforosa:

$$S + O^2 = SO^2.$$

Non sempre il corpo brucia facilmente all'aria; per ossidarlo bisogna calcinarlo all'aria in vasi aperti facendo in modo che l'ossigeno dell'aria possa liberamente circolare entro il vaso in cui si fa la calcinazione. Se la ossidazione si fa su corpi che non fondono allora si ha ciò che dicesi l'*arrostimento*

Fig. 16. — Apparecchio per calcinare.

(V. sopra); i solfuri, solfoarseniuri, ecc., calcinati all'aria, ossia arrostiti, sviluppano il loro solfo allo stato di SO^2 e l'arsenico in forma di anidride arseniosa. Alcuni carbonati si decompongono eliminando l'anidride carbonica e l'ossido rimane trasformato in sesquiossido; questo è il caso del carbonato di manganese.

Occorrendo di ossidare un corpo entro un crogiuolo di platino bisogna tenere questo molto inclinato; si scalda prima adagio per scacciare l'umidità, ecc., poi si innalza gradatamente la temperatura, rivoltando di tanto in tanto il crogiuolo per favorire l'entrata dell'aria.

Quando si ha una sostanza organica mista o combinata con materia minerale, può occorrere di bruciarla per esaminare la materia minerale ed allora si fa quell'operazione che dicesi *incenerazione;* il residuo che non brucia dicesi *cenere*. L'incenerimento può farsi entro un crogiuolo o cassula di platino, procurando di favorire l'accesso dell'aria. La figura 16 rappresenta come deve essere tenuto il crogiuolo in questi casi.

Il triangolo di filo di platino che serve per sostenere il crogiuolo può esser fatto tutto di un grosso filo di platino oppure di un sottile filo di platino nell'interno di un più grosso filo di ferro; è rappresentato dalla figura 17. I triangoli fatti con terra da pipa, come è rappresentato dalla figura 18, si usavano molto una volta e possono servire quando non si disponga di uno a filo di platino. Il riscaldamento però del crogiuolo si fa meglio sul filo di platino essendo questo molto buon conduttore del calore.

Si può eseguire l'ossidazione in corrente di gas ossigeno.

In molti casi è necessario ossidare una sostanza per *via umida;* servono a questo scopo principalmente l'acido nitrico a diversi gradi di concentrazione, l'acqua di cloro o di bromo, l'acqua regia, l'acido cloridrico e clorato potassico.

Fig. 17. — Triangolo di filo di platino.

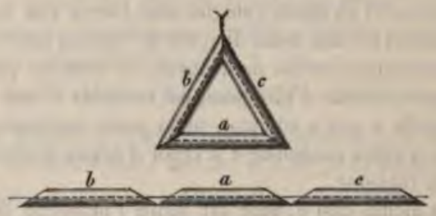


Fig. 18. — Triangoli di terra.

L'acido nitrico è utile per sciogliere o intaccare molti metalli, o per trasformare i sali ferrosi in sali ferrici. In certi casi è utile anche per ossidare il solfo o un solfuro e trasformarlo in acido solforico. Il cloro od il bromo sono utili per ossidare l'acido solforoso:

$$SO^2 + Br^2 + 2H^2O = 2HBr + H^2SO^4$$

e trasformarlo in acido solforico. Si può adoperare l'acqua di cloro oppure una corrente di gas cloro. In questo modo si trasforma facilmente il cloruro ferroso in cloruro ferrico.

Si può anche scaldare il liquido contenente acido cloridrico con una piccola quantità di clorato potassico; in questo modo l'acido arsenioso è trasformato facilmente in acido arsenico.

Riduzione. — La riduzione è una operazione opposta all'ossidazione; ha per iscopo di togliere tutto o parte dell'ossigeno contenuto in un corpo, come ad esempio:

$$CuO + H^2 = Cu + H^2O.$$

Spesse volte la riduzione non consiste propriamente nel togliere l'ossigeno ma anche un altro elemento elettronegativo, come, ad esempio, con l'acido solfidrico possiamo ridurre il cloruro ferrico a cloruro ferroso:

$$2FeCl^3 + H^2S = 2FeCl^2 + 2HCl + S.$$

La riduzione può aver luogo per via secca o per via umida.

Riduzione per via secca. — I corpi riduttori che si usano per via secca sono il carbone e l'idrogeno.

Per ridurre molti ossidi, quali l'ossido di rame ecc., può servire il carbone in polvere fina e secca; si mescola un poco della sostanza con carbone in un tubo da saggio lungo e stretto e si scalda, lo sviluppo di anidride carbonica dimostra la riduzione avvenuta, non solo, ma se il metallo ridotto è colorato, come ad esempio il rame che è rosso, questo si manifesta:

$$2CuO + C = Cu + CO^2.$$

L'idrogeno secco fatto passare sulla sostanza contenuta in un tubo di vetro poco fusibile e scaldata a temperatura più o meno elevata è un buon agente riduttore. Può servire l'apparecchietto rappresentato dalla fig. 19; A è una piccola boccia o un apparecchio qualunque a sviluppo d'idrogeno, B un tubo per disseccare l'idrogeno (meglio una boccia con acido solforico) e C una bolla di vetro di Boemia entro cui è contenuto l'ossido da ridursi; si riempie prima l'apparecchietto d'idrogeno, poi si scalda C con una lampada a gas o ad alcol, nella parte anteriore del tubo si vedrà condensarsi il vapor d'acqua prodottosi nella reazione.

In alcuni casi è utile far agire l'idrogeno secco sulla sostanza contenuta in un crogiuolo e allora questo deve essere munito di un coperchio con un foro pel quale passa un tubo che va sin quasi al fondo del crogiuolo e nel quale si fa passare una lenta corrente di gas idrogeno (*tubo* e *crogiuolo di Rose*).

La riduzione alle volte può avvenire anche per la sola azione del calore sul corpo che si esamina; ad esempio i clorati, bromati e jodati per l'azione del calore si scompongono in ossigeno e cloruro, bromuro e joduro, ad esempio:

$$KClO^3 = KCl + O^3.$$

In alcuni casi occorre arrostire la sostanza all'aria per ossidarla parzialmente, poi scaldarla in vaso chiuso per produrre una reazione interna fra i corpi prodotti e dar luogo ad una riduzione; questo è il caso del solfuro di piombo (galena), il quale arrostito all'aria dà prima:

$$PbS + O^3 = PbO + SO^2$$

[illegible] solfato di piombo; poi scaldando in vaso co[illegible] ossido ed il solfato di piombo agendo sul sol[illegible] dànno del piombo metallico:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO^2$$
$$PbS + PbSO^4 = 2SO^2 + 2Pb.$$

[illegible] sono utilizzate nella metallurgia [illegible]

[illegible] se noi facciamo passare una corrente d'aria sul cinabro riscaldato si ottiene del gas solforoso e del mercurio metallico:

$$HgS + O^2 = SO^2 + Hg.$$

Riduzione per via umida. — Gli agenti riduttori per via umida generalmente impiegati sono: l'acido solforoso, l'iposolfito di sodio, l'acido solfidrico, il solfato ferroso, il cloruro stannoso, l'acido fosforoso e specialmente l'idrogeno nascente.

Col cloruro stannoso, ad esempio, si riducono facilmente i sali mercurici in sali mercurosi e poi in mercurio metallico; coll'acido fosforoso si trasforma il cloruro mercurico in cloruro mercuroso:

$$2HgCl^2 + PO^3H^3 + H^2O =$$
$$= Hg^2Cl^2 + H^3PO^4 + 2HCl.$$

Fig. 19. — Apparecchio per riduzione.

L'acido solforoso e l'acido solfidrico servono a trasformare i sali ferrici in ferrosi.

Ma l'agente più spesso impiegato è senza dubbio l'idrogeno nascente svolto per l'azione d'un metallo sull'acqua. Se ad una soluzione di un cromato si aggiunge dello zinco ed acido cloridrico si ottiene un ossido di cromo (o meglio un sale di cromo):

$$\underbrace{2CrO^3}_{\text{Anidride cromica}} + 3H^2 = 3H^2O + \underbrace{Cr^2O^3}_{\text{Ossido di cromo}}$$

ed il liquido da giallo che era passa al verde.

Se ad una soluzione di acido solforoso o di un solfito si aggiunge dello zinco ed acido cloridrico si ottiene dell'acido solfidrico; anche in questo caso lo zinco e l'acido cloridrico:

$$Zn + 2HCl = ZnCl^2 + H^2$$

producono l'idrogeno, il quale va subito ad agire sull'acido solforoso e lo trasforma in acido solfidrico:

$$SO^2 + 3H^2 = 2H^2O + H^2S.$$

Fra i mezzi energici di riduzione ricordiamo l'azione di alcuni metalli sulla potassa caustica; ad esempio l'alluminio colla potassa dà sviluppo di idrogeno:

$$Al + 2KOH = AlO(OK) + H^2.$$

Basta, ad esempio, mettere un pezzo di filo di alluminio in una soluzione di potassa caustica con-

tenente dei nitrati o dei nitriti per avere subito sviluppo di ammoniaca:

$$HNO^3 + 4H^2 = NH^3 + 3H^2O.$$

Un mezzo molto semplice di riduzione è alle volte l'*alcol metilico;* se, ad esempio, si arroventa una spirale di rame in modo da ossidarla completamente alla superficie, poi si getta in un tubo a pareti spesse e contenente nel fondo un poco di alcol metilico purissimo, il vapore di questo riduce l'CuO e si ha una bella spirale di rame pulitissimo e priva di ossido che può servire nell'analisi organica pel dosamento del carbonico, o dell'azoto col metodo Dumas.

Alle volte si utilizza anche la elettrolisi per ridurre certi composti allo stato metallico; sottoponendo all'elettrolisi una soluzione acidulata di solfato di rame si ottiene del rame metallico:

$$CuSO^4 = Cu + SO^4.$$

In questo senso si utilizza l'azione di un metallo sulla soluzione di un altro metallo; ad esempio con una lamina di zinco noi possiamo precipitare l'argento, il piombo, il rame, ecc., dalle loro soluzioni saline.

Precipitazione. — Ha luogo la precipitazione quando la sostanza sciolta ridiventa presto solida e si separa nel liquido. Il precipitato può essere amorfo o cristallino, colorato o no, solubile o insolubile, ecc. (V. pagg. 6-10). La precipitazione può effettuarsi in vari modi:

1° *Cambiando la natura del solvente.* — Tale è il caso della soluzione acquosa del solfato di calcio che precipita per aggiunta di alcol, nel quale il solfato di calcio è insolubile; aggiungendo dell'alcol il solvente non è più l'acqua ma dell'alcol diluito.

2° *Per formazione, con un reattivo, di un corpo insolubile.* — Questo è il caso più generale; per reazione tra due sali, tra un acido e un sale, ecc. Se si forma un corpo insolubile questo si precipita: ad esempio, se in una soluzione di nitrato d'argento si aggiunge del cloruro di sodio si precipita del cloruro di argento. Così pure se si aggiunge per esempio dell'acido cloridrico ad un polisolfuro si precipita del solfo, ecc.

Si dice che ha luogo precipitazione anche quando la sostanza insolubile invece di cadere al fondo si porta, per essere più leggiera, alla superficie; tale è il caso dell'acido stearico e palmitico che si portano alla superficie quando si aggiunge un acido alla soluzione di sapone. Così pure dicesi *precipitato* anche quando la sostanza che si separa dalla soluzione è liquida, come ad esempio l'acido valerianico dai valerianati ecc.

Disaggregazione. — È questa una operazione analitica importantissima. Ha per iscopo di trasformare un corpo insolubile o poco solubile nell'acqua e negli acidi, in un altro corpo che possa sciogliersi. Si raggiunge questo scopo fondendo la sostanza con altre sostanze su cui possa reagire. La disaggregazione si fa generalmente in crogiuoli di platino o d'argento; i primi se si usano i carbonati alcalini, ed i secondi se si usano gli idrati alcalini. Sono sostanze da sottoporsi alla disaggregazione i solfati di bario, stronzio e calcio, molti silicati, alcuni composti di allumina, ecc. In alcuni casi (per gli alluminati) usasi per disgregare il bisolfato di sodio.

La disaggregazione coi carbonati alcalini, coll'idrato di bario e col bisolfato di potassio si fa in vasi di platino.

In linea generale si usano i reattivi seguenti per la disgregazione:

1° Fusione con 4 p. di *carbonato sodico-potassico* pei solfati e cloruri. In questo caso ha luogo una doppia decomposizione in causa della quale il metallo del solfato o cloruro insolubile è trasformato in carbonato che può poi sciogliersi in un acido. Ad esempio, disgregando il solfato baritico con carbonato sodico-potassico si ha:

$$BaSO^4 + KNaCO^3 = BaCO^3 + KNaSO^4.$$

Si scioglie il prodotto della fusione in acqua, si lava, ed il carbonato baritico si scioglie in acido cloridrico.

Si noti che i solfati di calcio e di piombo già per sola ebollizione con soluzione di carbonato sodico sono disgregati e trasformati in carbonato.

Anche la potassa caustica può servire; in crogiuolo d'argento si disgrega l'acido stannico fondendolo con potassa e poi sciogliendo la masssa contenente lo stannato alcalino, nell'acqua.

2° L'*acido cloridrico concentrato* decompone molti silicati. Per i silicati indecomponibili dall'acido cloridrico serve bene o l'*acido fluoridrico* o la *fusione con carbonato alcalino o con barite.* Nel primo caso si mette prima in libertà la silice SiO^2, la quale per l'azione successiva dell'acido fluoridrico si trasforma in fluoruro di silicio volatile:

$$SiO^2 + 4HFl = SiF^4 + 2H^2O.$$

Cessata la reazione si scalda con acido solforico che scaccia l'acido fluoridrico e rimangono le basi in forma di solfati.

3° Per la disgregazione dei fluoruri o si fa la fusione coi carbonati alcalini insieme a un poco di silice, oppure si decompongono con *acido solforico:*

$$CaF^2 + H^2SO^4 = 2HF + CaSO^4.$$

4° I carbonati alcalini servono anche per disgregare gli acidi stannico, metastannico e antimonico. Questi composti però si possono disgregare anche con digestione in un eccesso di solfuro di ammonio giallo che li trasforma in solfuri di stagno e di antimonio facilmente solubili nell'acido cloridrico.

5° Il *bisolfato di potassio* può servire a disgregare i composti di cromo. Questi però possono essere disgregati per fusione con una miscela di carbonato alcalino e nitrato potassico (1). Così l'ossido di cromo è trasformato dall'ossigeno del nitro in acido cromico:

$$Cr^2O^3 + O^3 = 2CrO^3$$

e questo col carbonato alcalino dà un cromato solubile:

$$CrO^3 + KNaCO^3 = CO^2 + KNaCrO^4.$$

6° Per l'*allumina* e gli *alluminati* serve il bisolfato potassico o la fusione col carbonato sodico-potassico.

7° Anche l'idrogeno nascente sviluppato dallo zinco con acido cloridrico può servire come agente disgregante. Il cloruro, bromuro e joduro d'argento possono essere disgregati mescolandoli con acqua, acido cloridrico e lamine di zinco:

$$Zn + 2HCl = ZnCl^2 + H^2$$
$$2AgCl + H^2 = 2HCl + Ag^2.$$

8° Anche la *barite* può servire come agente di disgregazione. Serve specialmente per i silicati alcalini, nei quali volendo riconoscere e dosare gli alcali, non possono disgregarsi col carbonato sodico-potassico.

9° I cianuri doppi si possono disgregare scaldandoli in un crogiuolo di porcellana con acido solforico concentrato, il residuo si scioglie in acido cloridrico e si analizza.

Il cianuro di mercurio si può disgregare con acido solfidrico, affinchè sia facile avere nella soluzione le reazioni del cianogeno.

Deflagrazione. — La deflagrazione, impropriamente detta anche detonazione, è una operazione che si eseguisce generalmente entro crogiuoli con agenti ossidanti energici i quali producono una viva reazione con sviluppo di calore e di luce e talora con fiamma; bisogna che non si produca una vera detonazione, nel qual caso vi sarebbe proiezione e perdita di sostanza. Si può dire che la deflagrazione è un caso speciale della disgregazione. Anche in questo caso si tratta mediante una reazione viva promossa da un agente ossidante di trasformare un corpo insolubile in uno solubile, o se si ha una miscela, renderne uno solubile e l'altro insolubile per separarli. Ad esempio, quando facciamo deflagrare la miscela dei solfuri di antimonio e di arsenico con carbonato e nitrato sodico, si trasforma il primo in piroantimoniato sodico insolubile, mentre l'arsenico è trasformato in arseniato solubile.

Molte volte la deflagrazione serve unicamente come reazione qualitativa. Scaldando col cannello sul carbone un poco d'un clorato, di un nitrato, ecc., si ha deflagrazione.

Vera detonazione si ha quando si scalda una mescolanza di un clorato o di un nitrato con cianuro di potassio. Ma essendo che si ha deflagrazione scaldando i detti sali direttamente sul carbone e questo saggio basta pel riconoscimento, la detonazione della miscela col cianuro è proprio inutile, tanto più che se fatta da inesperti e con quantità un poco grande di sostanza non è scevra di pericoli.

Avvertenze per l'uso di vasi e oggetti di platino. — Nell'analisi qualitativa si usano fili, lastre e crogiuoli o cassule di platino. Prima di far reagire una sostanza su lastra o crogiuolo di platino, bisogna riflettere alla possibilità che nella miscela da esaminarsi vi sia o possa prodursi qualche sostanza che intacchi e corroda il platino. Ciò specialmente bisogna ben badare quando si deve fare la disaggregazione. Non bisogna mai scaldare in crogiuoli di platino delle sostanze che possono sviluppare del cloro, nè fondervi dei nitrati, arseniati alcalini, cianuri alcalino-metallici, idrati di potassio o di sodio, solfuri, metalli quali il piombo, zinco, stagno, antimonio, arsenico, ecc., nè fosfati in presenza di sostanze organiche.

I vasi di platino non possono servire quando la sostanza da sottoporsi all'arrostimento o alla calcinazione contiene dei solfuri, dei solfoarseniuri, o composti metallici che facilmente possono ridursi e mettere in libertà il metallo.

Bisogna avere anche l'avvertenza di riscaldare gli oggetti di platino sempre con fiamma azzurra o incolora, mai con fiamma carbonosa; in questo caso il carbone si fisserebbe sul platino e in parte vi si combina, e dopo un certo tempo l'oggetto di platino non è più servibile. Anche quando si scalda il vaso di platino con la fiamma incolora bisogna badare che il platino non sia in contatto colla parte oscura della fiamma, anche in quel caso vi sarebbe deposito di carbone sul platino; bisogna insomma scaldare l'oggetto di platino colla parte superiore della fiamma incolora.

Non bisogna poi mai scaldare un crogiuolo di platino nel carbone; le ceneri formerebbero del siliciuro di platino che rende il platino fragile.

Già Berzelius aveva notato che il platino si combina facilmente col silicio e col carbone, e che bisogna evitare di metterlo in contatto, a temperatura elevatissima, col carbone di legno. Anche se si adopera la fiamma dell'alcol bisogna non adoperare la fiamma semplice dell'alcol, ma quella ottenuta nella lampada a doppia corrente di Berzelius.

(1) Questa miscela si otteneva una volta facendo deflagrare 1 p. di cremor tartaro con 2 p. di nitro e dicevasi *flusso bianco;* ma ora si prepara più semplicemente mescolando carbonato alcalino e nitro purissimi.

I crogiuoli o le cassule di platino devono essere scaldati tenendoli sopra triangoli di filo di platino. Avvertire inoltre che, quando si deve arroventare l'oggetto di platino al rosso chiaro o rosso bianco, e poi si deve lasciar raffreddare, non bisogna togliere il fuoco tutto in una volta; un rapido raffreddamento del metallo lo deteriora.

Per pulire i crogiuoli o altri oggetti di platino e togliere delle macchie, ecc., è bene sfregarli leggermente con sabbia di mare e poca acqua; i granelli della sabbia di mare sono rotondi e non rigano il metallo. In certi casi se vi sono delle macchie persistenti sarà utile fondere entro il crogiuolo o la cassula di platino del borace o del bisolfato di potassio, poi si lava con acqua bollente e si torna a sfregare con rena di mare.

Reazioni violenti o con formazioni di composti esplosivi. — Bisogna aver presente che durante le operazioni di un'analisi chimica possono avvenire delle reazioni rapide, quasi esplosive, se non si hanno le dovute avvertenze. Se si fa il saggio con acido solforico concentrato e si scalda, bisogna adoperare poca sostanza perchè se, ad esempio, vi è del *clorato potassico*, questo può decomporsi con violenza.

Così pure quando si ricerca l'arsenico coll'apparecchio di Marsh, avvertire di lasciare riempire completamente l'apparecchio coll'idrogeno prima di accendere questo gas all'estremo del tubo; se vi è rimasto dell'aria nell'interno, ha luogo una esplosione.

III. REATTIVI O REAGENTI E REAGENTARIO

Il numero dei reattivi che possono occorrere in una analisi è grandissimo. Noi ci limiteremo alla enumerazione dei più importanti, di quelli che comunemente si usano specialmente nell'analisi inorganica.

Condizione principale cui deve soddisfare un reattivo è di essere purissimo; non deve contenere nessuna sostanza estranea. Bisogna che il chimico esamini bene una sostanza prima di adoperarla come reattivo oppure che si prepari il reattivo da sè. La introduzione di materie estranee, nella sostanza da analizzare, per mezzo di reattivi può essere causa di errori gravi. Se come solvente, ad esempio, adoperiamo dell'acido cloridrico grezzo, che sempre è arsenicale, noi introdurremo nel liquido dell'arsenico e troveremo questo corpo in una miscela in cui prima non preesisteva.

Una avvertenza importante per il principiante è quella di badare bene alla quantità di reattivo che adopera nelle reazioni, e di dare un significato esatto alle indicazioni *eccesso di reattivo, acidulare un liquido, sovrasaturare*, ecc.; è necessario certamente in molti casi aggiungere un eccesso di reattivo, ma non credere che si debba versarne una enorme quantità; è utile versare a poco a poco il reattivo, se occorre metterne un eccesso, ma quel tanto che è necessario per produrre il fenomeno cercato; ad esempio, si deve mettere un eccesso di potassa per ridisciogliere l'allumina? Si versi la potassa a poco a poco sino a che il precipitato sia scomparso, un altro eccesso sarebbe inutile. In certi casi un eccesso di reattivo, messo proprio in grande quantità, può essere dannoso, fa cambiare addirittura la natura del liquido. Quando si dice, ad esempio, acidulare una soluzione di un solfato con acido cloridrico s'intende di aggiungere alcune goccie di acido cloridrico in modo che il liquido abbia reazione acida ben marcata, poi si ricerca l'acido solforico col cloruro di bario, ecc.; ma se si mette un grande eccesso di acido cloridrico si corre pericolo di precipitare il cloruro di bario, che è solubile nell'acqua ed insolubile nell'acido cloridrico, ed avere così la apparenza di un precipitato di solfato di bario.

Bisogna pure evitare di mettere troppo poco reattivo, in questo caso si possono produrre fenomeni affatto diversi da quelli aspettati. Ad esempio, il cloruro mercurico è precipitato in bianco giallognolo con poco acido solfidrico e in nero con un eccesso.

Il modo di usare i reattivi è una delle principali difficoltà che incontra chi s'inizia nell'analisi chimica.

Invece di descrivere i reattivi in ordine alfabetico crediamo più utile distinguerli, come fa il Fresenius, nell'ordine seguente:

I. *Reattivi per via umida:*
- *a*) Solventi semplici;
- *b*) Acidi;
- *c*) Basi;
- *d*) Sali;
- *e*) Materie coloranti, metalli e reattivi speciali.

II. *Reattivi per via secca:*
- *a*) Sostanze per fusione e disaggregazione;
- *b*) Reattivi per i saggi al cannello.

I. Reattivi per via umida:

A) Solventi semplici.

Acqua: H^2O. — Nell'analisi chimica bisogna sempre adoperare l'acqua distillata che deve essere purissima. L'acqua distillata deve essere incolora, limpida, inodora, insipida. Evaporata non deve lasciare residuo; coll'acido solfidrico o con una goccia di solfuro di ammonio non deve colorarsi o imbrunire. Col nitrato d'argento, col cloruro di bario, coll'ossalato di ammonio, col reattivo di Nessler, ecc. non deve dare il benchè minimo innalbamento o colorazione.

Alcol. — L'alcol al 90 %, del peso specifico di circa 0,83, serve nella maggior parte dei casi. Deve essere limpido, incoloro, ed avere reazione neutra, nè acida nè alcalina. Evaporato non deve lasciare residuo. Deve insomma avere i caratteri dell'alcol puro.

In certi casi, benchè rari, nell'analisi minerale e più di frequente nell'analisi zoochimica, occorre l'*alcol assoluto o anidro*. In commercio si trova del buon alcol a 99,5-99,8 % che può servire nel massimo numero dei casi. Occorrendo depurarlo, basta metterlo entro un matraccio con dei pezzetti di calce viva, lasciarlo in contatto 24 ore, poi distillare.

Si noterà che mentre la maggior parte dei sali ad acidi inorganici sono insolubili o pochi solubili nell'alcol, molti sali ad acidi organici (acetati, lattati, ecc.) sono solubili nell'alcol.

Etere. — L'etere deve essere incoloro, di odore gradevole, limpido; non deve avere reazione acida nè reazione alcalina. Evaporato non deve lasciare residuo. Deve essere conservato in piccole boccie, ben chiuse e fuori del contatto della luce.

L'etere del commercio è spesso assai impuro. Si può purificare lavandolo con acqua, poi disseccandolo con pezzetti di cloruro di calcio, mettendolo in un matraccio con pezzetti di calce viva e distillandolo. Si raccolga ciò che passa a 35°.

Cloroformio. — È un buon solvente delle materie grasse e di molte altre sostanze organiche; scioglie il jodo, il fosforo, ecc. Deve essere un liquido incoloro, limpido, di odore gradevole. Se non contiene una piccolissima quantità di alcol si decompone alla luce, assumendo reazione acida, mentre deve avere reazione neutra. Dibattuto con soluzione di nitrato di argento, questa non deve intorbidare.

Nell'analisi inorganica non serve quasi che per sciogliere il jodo. Serve molto più nell'analisi zoochimica.

Solfuro di carbonio: CS^2. — Liquido incoloro, limpido, di odore etereo se è purissimo, ma quasi sempre ha odore sgradevole. Si può facilmente depurare dibattendolo a lungo con del mercurio, poi mettendolo in matraccio con dei pezzi di calce viva e distillarlo dopo 24 ore. Si conservi in boccie contenenti della tornitura di rame. Serve come solvente delle materie grasse, della colesterina, ecc., nella analisi zoochimica. Nell'analisi inorganica serve specialmente per sciogliere il jodo od il bromo.

B) Solventi e reattivi acidi. — Sono gli acidi cloridrico, solforico, nitrico, acetico, tartarico, acqua di cloro, acido solfidrico.

L'*acido cloridrico* che si adopera ordinariamente ha la densità 1,124, e contiene 25 % di HCl; può usarsi in certi casi l'acido di densità 1,19.

L'*acido solforico*, che si usa come reattivo, ha generalmente il peso specifico 1,20 e dicesi acido solforico diluito. Si può preparare con 1 p. di acido concentrato e 5 p. di acqua.

L'*acido solforico concentrato* ha il peso specifico 1,840 e contiene 98,5 % di H^2SO^4.

L'*acido nitrico* che si adopera ha generalmente il peso specifico di 1,18 o anche di 1,15 e co[...]
30 od anche 25 % di HNO^3.

L'*acqua regia* o *acido cloronitroso* si prepa[...]
3 p. di acido cloridrico a 1,124 con 1 p. d[...]
nitrico.

Acido acetico diluito. — Ha il peso specific[...]
e contiene 30 % di $C^2H^4O^2$.

Acido ossalico. — 1 p. di acido ossalico cri[...]
zato: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$, in 20 p. di acqua.

Acido tartarico. — La sua soluzione si [...]
quindi si preferisce conservare l'acido allo st[...]
lido e in polvere, e farne la soluzione al m[...]
del bisogno; 1 p. in 5 p. di acqua.

Fig. 20. — Apparecchio per preparare l'acqua solfor[...]

Acido tannico. — Si prepara la soluzione c[...]
di acido tannico, 18 p. d'acqua e 2 p. d'alco[...]

Acido solfidrico. — Si può usare o in so[...]
acquosa o in corrente gasosa. Si prepara tr[...]
il solfuro di ferro con acido solforico diluito:

$$FeS + H^2SO^4 = FeSO^4 + H^2S.$$

Si fa bollire prima dell'acqua, poi si las[...]
freddare e si satura con gas solfidrico; si [...]
l'*acqua solfurea* o *solforata* o la *soluzione acq*[...]
acido solfidrico. La soluzione di acido so[...]
deve essere conservata in vasi ben chiusi. Col[...]
si altera. La figura 20 rappresenta l'apparec[...]
che può servire a preparare l'acqua solforata: [...]
con solfuro di ferro, *b* imbuto pel quale [...]
l'acido, *c* boccia contenente un poco d'acq[...]
lavare il gas, *d* boccia contenente l'acqua di[...]
previamente bollita.

La figura 21 rappresenta l'apparecchio di [...]
comodissimo per avere sempre pronta una c[...]
di gas solfidrico. In A si mette il solfuro di [...]
pezzi, in B l'acido diluito; aprendo il robi[...]
ed innalzando il vaso B, l'acido entra in A, [...]
sul solfuro e si sviluppa H^2S. In *a* vi è un [...]
cotone per impedire il trasporto meccanico [...]

ticelle solide. Quando si cessa di far passare il gas, si chiude *c* e si abbassa B, e così il solfuro di ferro non si trova più in contatto del liquido acido. In *e* si mette una soluzione, o dei cristalli di carbonato sodico, per impedire che si senta l'odore dell'acido solfidrico.

Anche l'apparecchio di Kipp (fig. 22) può servire per sviluppare l'acido solfidrico; si mette in C l'acido e in B il solfuro. Nel tubo S si mette del carbonato sodico per impedire che esca dall'apparecchio insieme all'aria anche dell'acido solfidrico.

Fig. 21. — Apparecchio di Mohr.

La figura 23 rappresenta l'apparecchio di Brugnatelli per la preparazione di più grandi quantità di acido solfidrico.

Per preparare l'acido solfidrico occorre del solfuro ferroso di buona qualità; può prepararsi direttamente scaldando insieme ferro in limatura con solfo; in commercio se ne trova del buono ma anche di quello che è poco o nulla intaccato dagli acidi diluiti e a freddo.

La boccia rappresentata dalla figura 24 può essere congiunta con R nell'apparecchio Kipp, o con il robinetto *c* dell'apparecchio Mohr, e serve come boccia di lavaggio quando vi si sia messo un poco d'acqua per circa l'altezza di 5-6 cm.

L'acido solfidrico ed i solfuri alcalini hanno una grande importanza per l'analisi chimica. Il diverso colore dei solfuri, la diversa loro solubilità nell'acqua, negli acidi e nei solfuri alcalini sono caratteri importanti che servono a dividere i diversi metalli in diversi gruppi. L'acido solfidrico è il reattivo generale più importante.

Acqua di cloro. — Si prepara facendo passare una corrente di cloro in acqua distillata previamente bollita. Deve essere conservata in boccie ben chiuse e fuori del contatto della luce.

Acqua di bromo. — Si prepara sciogliendo 1 cm^3 di bromo in 100 p. d'acqua.

C) Basi.

Idrato di potassio. — Si scioglie 1 p. di potassa fusa in 5 p. d'acqua. Ha l'inconveniente d'intaccare i vasi di vetro, formando silicati solubili.

È bene spalmare il tappo della boccia con paraffina.

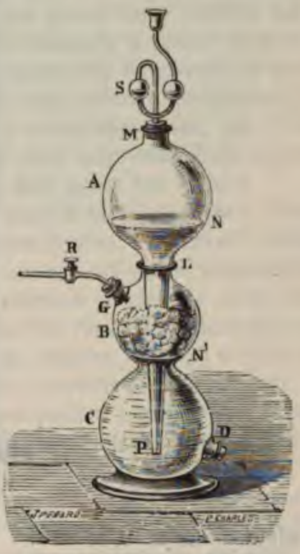


Fig. 22. — Apparecchio di Kipp.

Ammoniaca o idrato di ammonio. — Si usa generalmente la soluzione al 10 %, del peso specifico 0,96.

Idrato di bario (Acqua di barite). — Si prepara con 1 p. di idrato di bario e 20 p. di acqua.

Idrato di calcio (Acqua di calce). — Si adopera la soluzione satura che si ottiene dibattendo con molt'acqua dell'idrato di calcio, poi filtrando. Bisogna gettar via le prime acque di lavaggio, perchè la calce che si impiega può contenere un poco di alcali.

D) Sali.

I reattivi salini sono molti; i principali sono i seguenti:

Solfuro di ammonio: $(NH^4)^2S$. — Deve essere possibilmente poco giallo e preparato di recente. Si prepara facendo gorgogliare il gas solfidrico attraverso una soluzione di ammoniaca al 10 %, sino a che sia satura; così si forma il solfidrato di ammonio:

$$NH^3 + H^2S = NH^4.SH.$$

Al liquido si aggiunge una eguale quantità di ammoniaca, come quella precedentemente satu-

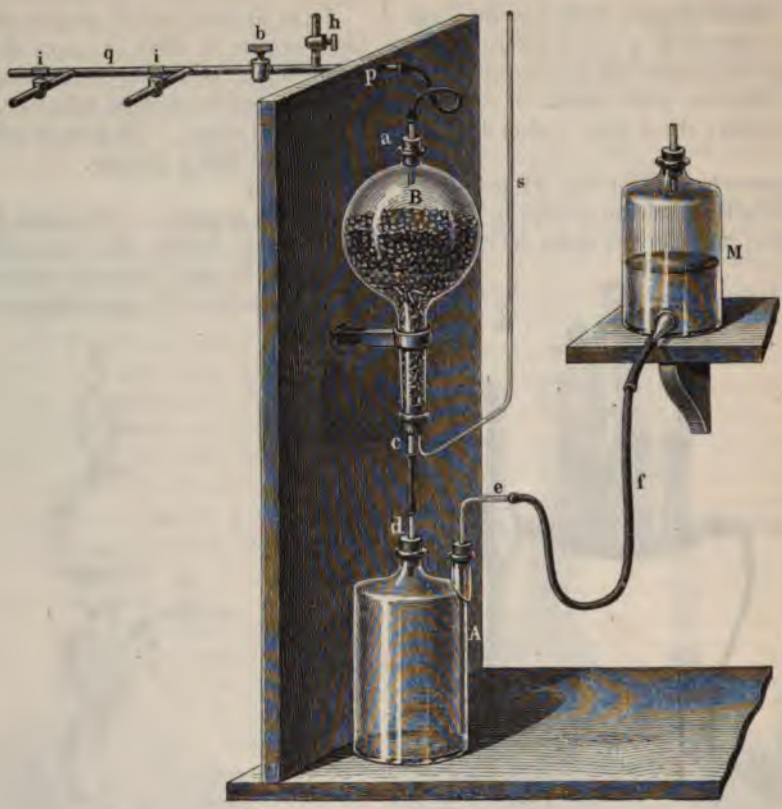


Fig. 23. — Apparecchio di Brugnatelli.

rata, ed allora si forma il solfuro:

$$NH^4.SH + NH^3 = (NH^4)^2S.$$

Alcune volte occorre il solfuro giallo il quale con-

Fig. 24. — Boccia per lavaggio dei gas.

tiene del bisolfuro $(NH^4)^2S^2$. Col tempo il solfuro poco colorato diventa giallo.

Carbonato di sodio: $Na^2CO^3 + 10H^2O$. — 1 p. in 5 p. di acqua.

Fosfato di sodio: $Na^2HPO^4.12H^2O$. — 1 p. in 10 p. d'acqua.

Ossalato di ammonio: $C^2(NH^4)^2O^4$. — 1 p. in 24 p. di acqua.

Acetato di sodio: $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$. — 1 p. in 10 p. di acqua.

Carbonato di ammonio: $(NH^4)^2CO^3$. — Si scioglie 1 p. di sale commerciale in 4 p. d'acqua e poi si aggiunge 1 p. di ammoniaca al 10 %.

Solfato di potassio: K^2SO^4. — 1 p. in 24 p. di acqua.

Cloruro di ammonio: NH^4Cl. — 1 p. in 5, o in 8, p. di acqua.

Solfocianato di potassio: KCNS. — 1 parte in 10 p. d'acqua.

Bicromato di potassio: $K^2Cr^2O^7$. — 1 p. in 10 p. di acqua.

Joduro di potassio. — 1 p. in 20 p. d'acqua.

La soluzione di questo reattivo puro si altera all'aria ed alla luce, diventando gialla per jodo messo in libertà. È meglio conservare in un vasetto il sale solido e scioglierlo al momento di adoperarlo.

Piroantimoniato di potassio: $K^2H^2Sb^2O^7 + 5H^2O$. — 1 p. in 20 p. d'acqua.

Ferrocianuro di potassio: $FeCy^6K^4 + 3H^2O$. — 1 p. in 20 p. d'acqua.

Ferricianuro di potassio: $FeCy^6K^3$. — 1 p. in 20 p. di acqua.

Cloruro di bario: $BaCl^2 + 2H^2O$. — 1 p. in 10 p. od in 20 p. d'acqua.

Nitrato di bario: $BaNO^3$. — 1 p. in 10 p. od in 20 p. di acqua.

Solfato di calcio o gesso: $CaSO^4.2H^2O$. — Soluzione satura.

Cloruro di calcio: $CaCl^2$. — 1 p. in 20 p. di acqua. In alcuni casi occorre la soluzione concentrata di 1 p. in 5 p. d'acqua.

Solfato di magnesio: $MgSO^4.7H^2O$. — 1 p. in 10 p. di acqua.

Nitrato d'argento: $AgNO^3$. — 1 p. in 20 p. di acqua.

Solfato ferroso: $FeSO^4.5H^2O$. — 1 p. in 4 p. di acqua e 1 p. di acido solforico diluito. Conviene conservarlo allo stato solido in vasi chiusi, preparandone la soluzione al momento in cui occorre, e ciò perchè è facilmente alterabile e trasformabile in sale ferrico. Si può conservare abbastanza bene la sua soluzione acquosa tenendovi dentro dei fili o delle lamine di ferro.

Cloruro ferrico: $FeCl^3.6H^2O$. — 1 p. in 10 p. d'acqua. Si può adoperare la soluzione officinale del peso specifico 1,28 e diluirla con 5 p. d'acqua.

Cloruro di mercurio: $HgCl^2$. — 1 p. in 20 p. di acqua.

Permanganato potassico: $KMnO^4$. — 1 p. in 1000 p. d'acqua.

Acetato neutro di piombo: $Pb(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$. — 1 p. in 10 p. d'acqua.

Cloruro stannoso: $SnCl^2$. — 1 p. di sale cristallizzato in 2 p. di acido cloridrico e poi si aggiungono 8 p. di acqua. Oppure si scioglie a caldo lo stagno nell'acido cloridrico, e si conserva la soluzione con dentro dei pezzetti di stagno metallico.

Cloruro platinico: $H^2PtCl^6 + 6H^2O$. — 1 p. in 10 p. d'acqua o in 20 p. d'acqua.

Cloruro d'oro o acido cloroaurico: $HAuCl^4$. — 1 p. in 19 p. d'acqua.

E) Materie coloranti. Metalli. Reattivi speciali. — Non sono molte le materie coloranti che servono nell'analisi chimica. Le più importanti sono quelle che servono a distinguere gli acidi e le basi.

Carta azzurra di tornasole o di laccamuffa. — Fresenius prepara la carta di tornasole sensibile nel modo seguente: « Si fa digerire 1 p. di tornasole del commercio con 6 p. d'acqua, si filtra e si divide il liquido di colore azzurro intenso in due parti uguali; di una parte si satura l'alcali libero mediante un poco di acido solforico diluitissimo sino a che il colore comincia a passare al rosso; a questo punto si mescola colla seconda parte azzurra. La soluzione azzurra si versa in una cassula larga entro la quale si mettono dei fogli di carta senza colla, che si fanno poi seccare su fili. La carta deve essere uniformemente colorata, non troppo scura nè troppo chiara. Deve imbeversi facilmente coi liquidi acquosi ».

La *Pharm. Uff.* prepara la carta azzurra di laccamuffa nel modo seguente:

Si faccia bollire p. 1 di laccamuffa con p. 4 di alcol, si filtri e si ripeta l'operazione sul residuo con altre p. 3 di alcol ed una terza volta con altre p. 3 di alcol. Infine si faccia digerire la laccamuffa rimasta sul filtro con p. 10 d'acqua, si filtri, si aggiunga la soluzione acquosa all'alcolica e si conservi in recipienti, riparata dalla luce. Si bagni, nella soluzione di *laccamuffa* così preparata, della carta da filtro che, fatta asciugare, si taglierà in listerelle.

Carta rossa di tornasole o di laccamuffa. — Fresenius prepara queste carte reattive nel modo seguente: « Si rimescola la tintura azzurra di tornasole con un bastoncino di vetro che di tanto in tanto si bagna con acido solforico diluitissimo, sino a che il colore sia nettamente rosso, poi si immergono delle liste di carta senza colla. Dopo disseccazione il colore rosso deve essere ben netto ».

La carta rossa di tornasole serve a riconoscere gli alcali, le terre alcaline, i solfuri ed i carbonati alcalini, alcuni sali ad acidi deboli, tutte sostanze queste che fanno ritornare azzurra la carta arrossata; la materia colorante rossa si combina con una base e forma un sale azzurro, analogo a quello che esiste nella materia colorante azzurra naturale.

Anche l'ammoniaca rende azzurra la carta arrossata, ma per riscaldamento il colore azzurro scompare e ritorna il rosso.

Il tornasole si usa anche in soluzione acquosa (*tintura di tornasole*); si prepara come fu detto per le carte; ma per renderla più sensibile Berthelot, dopo aver diviso la soluzione azzurra in due parti arrossata l'una coll'acido solforico e mescolata con l'altra parte, torna a dividere il liquido in due parti, arrossa l'una con acido solforico diluitissimo e mescola coll'altra parte. Ripete una terza volta questo trattamento; in ciascuna operazione si neutralizza la metà dell'alcali e si arriva ad ottenere un liquido violaceo, molto sensibile agli alcali che lo rendono azzurro e agli acidi che lo arrossano.

Questa tintura è molto alterabile, fermenta; si conserva bene in boccette chiuse con al fondo un poco di cloroformio.

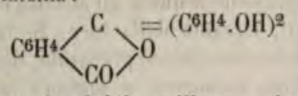
Carta di curcuma. — Fresenius la prepara nel modo seguente: « Si fa digerire a caldo 1 parte di radice di curcuma in polvere con 6 p. di alcol diluito, e nella tintura filtrata si immergono dei fogli di carta senza colla. Dopo disseccazione deve essere di un bel colore giallo e deve imbeversi bene coi liquidi acquosi ».

Questa carta diventa bruna cogli alcali e può sostituire la carta arrossata di tornasole, ma è meno sensibile. Alcune sostanze che non sono alcaline, quali l'acido borico, colorano in bruno queste carte colorate colla curcuma.

Carta con acetato di piombo, ecc. — Con soluzioni di acetato di piombo, bicromato potassico e altri reattivi si imbeve della carta senza colla e poi si lascia asciugare. Si hanno così delle carte che servono per l'acido solfidrico, pel gas solforoso, ecc.

Soluzione alcolica di fenolftaleina. — Si prepara sciogliendo 1 p. di fenolftaleina in 100 p. di alcol.

La fenolftaleina:



è una sostanza insolubile nell'acqua che è incolora in presenza degli acidi anche deboli e si scioglie negli alcali colorandosi in rosso violetto.

Colla o salda d'amido. — Serve per riconoscere il jodo. Si prepara con 1 p. d'amido e 200 parti di acqua, facendo bollire e poi filtrando.

Si trova ora in commercio dell'amido solubile nell'acqua.

Soluzione di indaco. — Fresenius la prepara nel modo seguente: « In 4-6 p. di acido solforico fumante si introduce, a poco a poco per piccole porzioni ed agitando, 1 p. di indaco in polvere fina. L'acido si colora prima in bruno per le sostanze estranee contenute nell'indaco, ma poi diventa di un bell'azzurro scuro. Bisogna evitare l'innalzamento di temperatura che altererebbe la materia colorante e perciò sarà bene raffreddare il vaso tenendolo in acqua fredda. Quando si è introdotto tutto l'indaco, si copre il vaso, si lascia a sè per 48 ore, si versa il contenuto in 20 volte il suo peso d'acqua, si mescola, lo si filtra e si conserva per l'uso ».

Questa soluzione serve per riconoscere l'acido nitrico, il cloro, il bromo, l'acido solforoso, ecc. Come materia colorante indicatrice nella clorometria col metodo di Gay-Lussac.

Lamine metalliche. — Nell'analisi chimica occorrono anche delle lamine ben pulite e terse, di zinco, di rame e di ferro. Le lamine di zinco servono essenzialmente per precipitare molti metalli dalle loro soluzioni e anche come agente riduttore perchè lo zinco in presenza di acido cloridrico sviluppa idrogeno.

Il *rame* serve per precipitare il mercurio e l'arsenico.

Il *ferro* per precipitare il rame. A questo scopo servono bene dei grossi aghi di acciaio ben tersi.

Reattivi speciali. — Dei reattivi speciali sarà detto nei singoli casi, qui ricordiamo solamente il *reattivo di Nessler* o *soluzione alcalina di joduro di potassio e di mercurio*, che serve specialmente per la ricerca dell'ammoniaca.

Si sciolgono p. 2 di joduro di potassio in p. 5 di acqua, si aggiunga bijoduro di mercurio sottilmente polverizzato (circa p. 3,2) sino a che più non se ne scioglie e poi p. 14 di potassa caustica, sciolte in p. 46 d'acqua. Dopo conveniente riposo, si filtri per amianto. Si conservi in bottigliette chiuse, piene, riparate dalla luce.

II. **Reattivi per via secca.**

A) Sostanze per fusione e disaggregazione.

Miscela di carbonato sodico e di carbonato potassico: $K^2CO^3.Na^2CO^3$, ossia *carbonato sodico-potassico:* $KNaCO^3$. — Si mescolano 13 p. di K^2CO^3 ben secco, con 10 p. di Na^2CO^3 pure ben secco, e si conserva in vaso ben chiuso.

Carbonato di sodio secco: Na^2CO^3. — Deve essere stato ben disseccato.

Bisolfato di potassio: $KHSO^4$.

Nitrato di potassio: KNO^3 o *di sodio:* $NaNO^3$.

B) Reattivi per i saggi al canello, su lamina di platino, ecc.

Carbonato sodico: Na^2CO^3 (V. sopra).

Borace o *borato sodico:* $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$. — Si può conservare in polvere il sale cristallizzato oppure disidratarlo prima, scaldandolo in un crogiuolo di platino e poi polverizzando il residuo.

Fosfato sodico-ammonico o *sal di fosforo:*

$$NH^4.Na.HPO^4 + 4H^2O.$$

Quando questo sale si scalda su filo di platino perde prima l'acqua, poi si decompone perdendo acqua ed ammoniaca, lasciando un residuo vetroso di metafosfato sodico che costituisce la parte vetrosa:

$$Na.NH^4.HPO^4 = H^2O + NH^3 + NaPO^3.$$

Nitrato di cobalto: $Co(NO^3)^2 + 6H^2O$. — 1 p. in 10 p. di acqua.

IV. APPARECCHI E UTENSILI VARII

Sono semplici e non molto numerosi gli apparecchi e utensili occorrenti per l'analisi chimica, specialmente qualitativa.

1) **Lampada o becco Bunsen e suo uso.** — È noto che la fiamma è costituita essenzialmente da un gas o da un vapore, o dalla miscela di più sostanze gasose, che in virtù della combustione vengono riscaldate al punto da diventare luminose. D'uso comune sono nei laboratori le fiamme a gas e le fiamme ad alcol. Di solito la fiamma ha la forma conica allungata ed anzi acuminata alla parte superiore e ciò perchè la temperatura alta che si sviluppa nella combustione rende più leggiero dell'aria ambiente il gas incandescente ed anche perchè il combustibile diminuisce nelle parti superiori. La fiamma del gas idrogeno è quasi incolora e la temperatura elevata che essa ha è dovuta al calore che si sviluppa nella combinazione dell'idrogeno coll'ossigeno dell'aria per formare dell'acqua. La fiamma del gas illuminante ordinario è bianca, luminosa, perchè nel suo interno vi sono delle particelle di carbone rese incandescenti dall'elevata temperatura.

Per fare con esattezza molti saggi analitici è ne-ssario conoscere la costituzione della fiamma e so della cosidetta *lampada* o *becco Bunsen*, dal me dell'illustre fisico e chimico che ha ideato esto genere di lampada.

Fig. 25. — Sostegno con lampada Bunsen.

La figura 25 rappresenta la *lampada Bunsen* nella orma semplice che serve ordinariamente nei labo-atori e posta sopra un sostegno. Consta di un iede *ab* (fig. 26) su cui è fissato un pezzo di prisma

Fig. 26. Fig. 27. Fig. 28.
Figg. 26 a 28. — Particolari della lampada Bunsen.

di cilindro *cd* con fori per l'entrata dell'aria e n tubo laterale per la conduttura del gas; su uesto pezzo *cd* s'avvita un cilindro di ottone *mm'* ig. 27). Un anello mobile in basso serve ad aprire chiudere le aperture *cd* inferiori e quindi a la-iare entrare più o meno d'aria. Se occorre lavo-are col cannello si mette il tubo *c' c''* (fig. 28) dentro tubo *mm'*.

Per le cosidette reazioni alla fiamma o saggi piro-nostici di Bunsen occorre la fiamma quasi incolora, e che abbia appena un piccolo arco interno *a a b* luminoso; come è rappresentata dalla figura 29. Questa fiamma può servire per riduzioni, per ossidazioni, per fondere e per osservare le varie colorazioni della fiamma prodotta da sostanze diverse. La lampada deve sempre essere munita di un caminetto mobile *dd-d' d'* per fare in modo che la fiamma stia tranquilla. In questa fiamma vi sono essenzialmente tre parti: 1) *aa-a' a'* che è un cono oscuro, o parte interna che contiene il gas illuminante con 62 $^0/_0$ circa d'aria; 2) un inviluppo luminoso (azzurro) *a' a' c* formato dalla miscela del gas e dell'aria in combustione; 3) di un piccolo arco luminoso (bianco) brillante *aab;* quest'ultima parte si può avere più o meno voluminosa chiudendo o aprendo il foro inferiore.

In questa fiamma, Bunsen distingue le *sei* regioni seguenti:

α) *La base della fiamma*. Presso α vi è bassa temperatura, perchè il gas che vi brucia è raffreddato dalla corrente d'aria. In questa parte della fiamma si mette il filo di platino quando si vuol vedere la colorazione della fiamma dei corpi più facilmente volatili. Se si ha, ad esempio, una miscela di sali sodici e baritici, la fiamma si colora in giallo pel sodio, poi volatilizzato il sodio e portato il filo di platino in una regione più calda della fiamma si ha la colorazione verde-giallastra del bario.

β) *Regione di fusione*. In β vi è la regione di fusione. Qui la fiamma ha una temperatura altissima (più di 1500°); col filo di platino vi si saggiano i corpi riguardo la loro più o meno facile fusibilità, volatilità, potere raggiante luminoso o potere emissivo.

γ) *Regione inferiore di ossidazione*. In questa parte della fiamma, molto calda e ossidante, si mettano, ad esempio, le perle per ossidare i corpi sciolti nel fondente.

δ) *Regione inferiore di riduzione*. Come si vede, la regione inferiore di riduzione è nel limite interno della regione di fusione. Il potere riduttore non è molto grande.

ε) *Regione superiore di ossidazione*. In ε vi è la regione superiore di ossidazione o regione di arrostimento. Qui l'ossidazione è massima quando il foro dell'aria in fondo alla lampada è completamente aperto. Qui si possono compiere tutte le ossidazioni che non hanno bisogno di una temperatura troppo alta; si possono fondere e ossidare corpi sulla lamina di platino o sul filo di platino. Si può osservare anche la colorazione della punta della fiamma.

μ) *Regione superiore di riduzione*. Si trova in μ nella punta brillante sopra il cono oscuro interno; regolando bene l'aria si può avere più o meno grossa questa regione della fiamma. Questa regione contiene molto carbone incandescente e quindi ha un grande potere riduttore.

La sostanza da saggiarsi si introduce nella fiamma Bunsen mediante un sottile filo di platino che può essere ad un estremo ravvolto ad uncino o ad anello (fig. 30); si può anche usare un filo d'amianto; l'uno e l'altro debbono essere fissati ad un bastoncino di vetro.

Colla lampada Bunsen noi possiamo dunque fare le osservazioni che riguardano: il *potere emissivo*, nella regione di fusione; si vedrà se la sostanza brilla meno, ugualmente o più del filo di platino

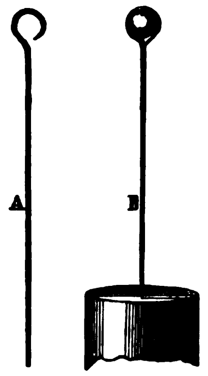


Fig. 30. — Filo di platino.

arroventato; la *fusibilità*, che si giudica dall'aspetto del filo di platino, se è cioè rosso, rosso vivo, bianco o bianco raggiante; la ***colorazione*** della fiamma, la ***riduzione***, l'***ossidazione***, la più o meno facilità a ***volatilizzarsi***, ecc.

La volatilità si può misurare dal tempo necessario per volatilizzare una perla di gr. 0,01 di sostanza, in confronto col tempo impiegato da un egual peso di NaCl, che si piglia come unità.

La fiamma del gas, quando questo brucia solo e non è mescolato coll'aria, è luminosa; quando invece, aprendo a poco a poco l'orifizio inferiore, si fa entrare dell'aria, allora questa si mescola al gas e se la quantità d'aria è sufficiente per bruciare il carbonio che esisteva nella fiamma luminosa, questa diventa incolora, o, più esattamente, azzurra, ecc.

La fiamma luminosa consta essenzialmente di tre parti: una parte interna, conica, oscura in cui la temperatura è poco elevata, una parte luminosa, ed è la più abbondante, ed una parte esterna od orlo della fiamma, che è azzurra; è in quest'ultim in cui avviene la combustione coll'ossigeno stante e quindi la temperatura vi è più eleva

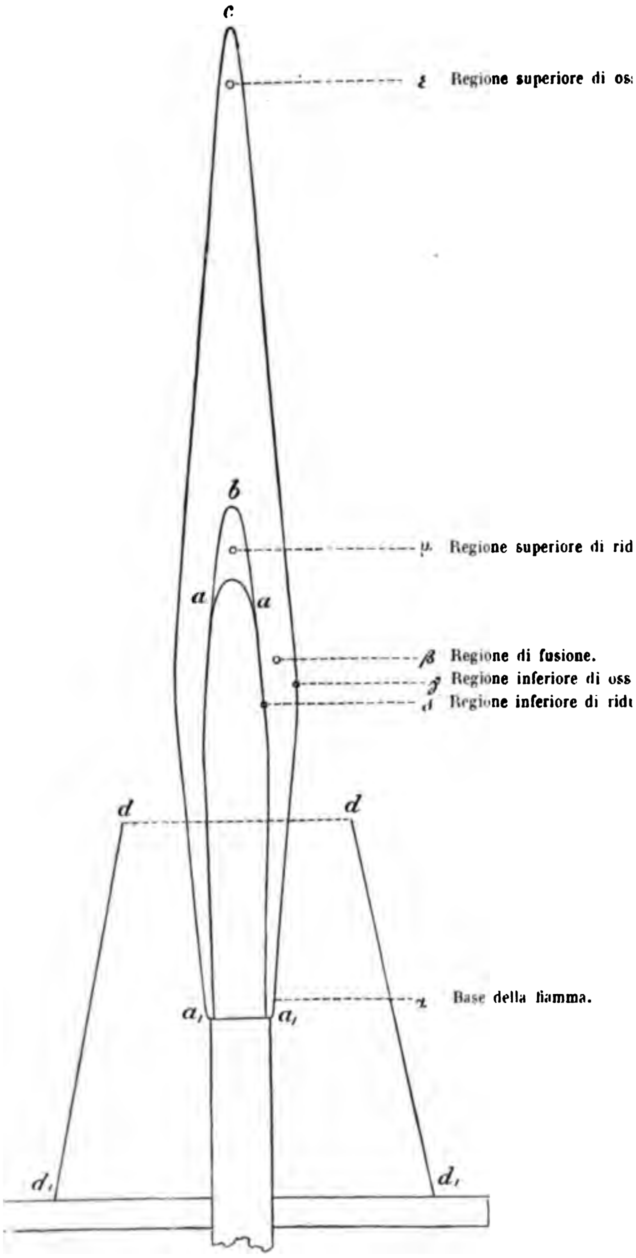


Fig. 29. — Fiamma Bunsen.

Che la parte interna della fiamma sia la calda e contenga gas e vapori ancora combusi può facilmente dimostrare con una elegante rienza dovuta a Faraday. Si introduca nel della fiamma un tubo di vetro ripiegato a sq si faccia in modo che l'apertura del tubo s

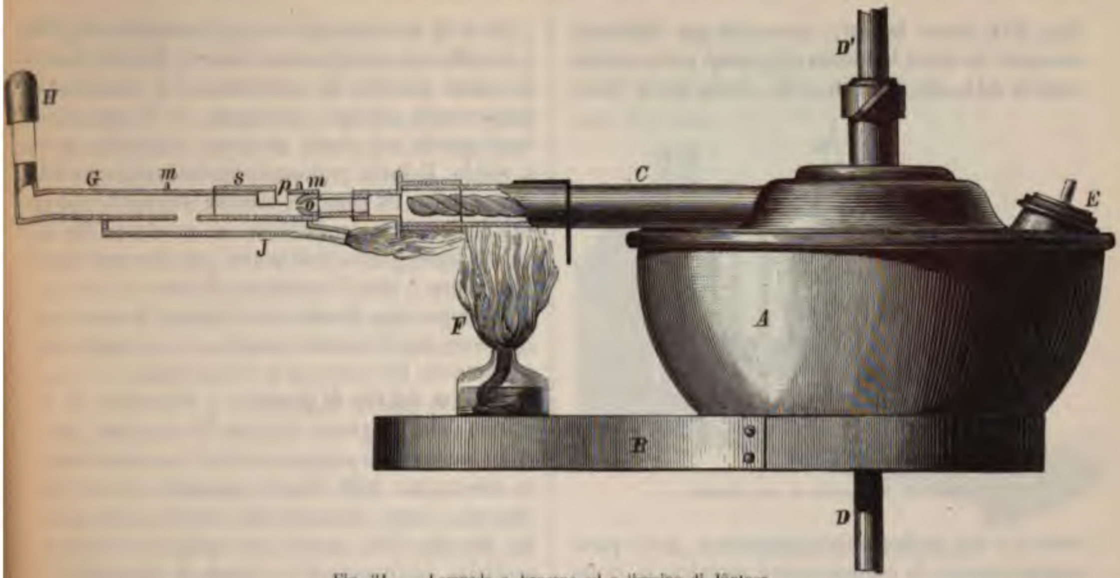


Fig. 31. — Lampada a benzene od a ligroino di Jüptner.

mezzo del cono oscuro interno; dopo poco tempo dall'altro estremo del tubo usciranno i vapori e gas combustibili, che si potranno accendere. La fiamma luminosa serve pel cannello ferruminatorio.

Per chi non può servirsi del gas illuminante come combustibile serve utilmente la lampada seguente di Jüptner, colla quale si possono ottenere temperature elevatissime (fig. 31). Il vaso metallico A, che è mobile sul sostegno B e che può chiudersi con un tappo a vite E munito di chiusura *à ressort*, contiene il liquido combustibile, benzene o ligroino. Nel tubo C vi ha una miccia di amianto che va sino in fondo di A. Scaldando C il liquido combustibile è evaporato ed i suoi vapori escono per un'unica e sottile apertura *o* fatta all'estremo del tubo C, i vapori arrivano in G che è fissato a C e munito di un otturatore *s* che regola l'accesso dell'aria. Una branca J di questo tubo G conduce una parte del vapore indietro e brucia scaldando anch'esso il tubo C. Però la parte principale dei vapori va all'estremo di G ricurvo in alto e brucia. Si ha così una fiamma a punta che può essere impiegata per incenerazioni e per calcinare dei precipitati in crogiuoli di platino. Ponendo su G un pezzo H munito di fori si ottiene una fiamma a corona, che serve per evaporazioni, ebollizioni, ecc. (1).

La *lampada a doppia corrente di aria di Berzelius* ha servito a tutti i chimici prima del 1860 e per molti anni ancora dopo, in tutti quei casi in cui non si poteva fare un impianto a gas.

In molti casi per scaldare tubi da saggio, cassule, ecc. è sufficiente una semplice lampada ad alcol.

(1) Jüptner De Jornstorff, *Chim. metall.*

2) Cannello ferruminatorio e suo uso. — Come abbiamo visto più sopra, fu Berzelius che diffuse l'uso del cannello ferruminatorio nell'analisi chimica qualitativa; i saggi pirognostici presero nelle abili sue mani una grande importanza. Scrisse nel 1820 un *Trattato di analisi pirognostica* che fu tradotto in tutte le lingue.

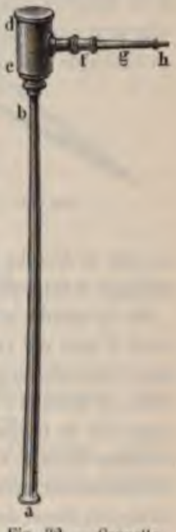


Fig. 32. — Cannello ferruminatorio.

Il cannello è un piccolo istrumento in ottone o in packfong che consta (fig. 32): 1° di un tubo al-

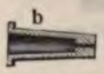


Fig. 33.

quanto conico *ab* con un'estremità *a* più allargata e che serve a soffiare direttamente colla bocca; 2° un serbatoio cilindrico *cd* serve ad accumulare l'aria ed a trattenere l'umidità dell'aria che viene dalla bocca; 3° un piccolo tubo *fgh* che serve per essere immerso nella fiamma entro cui si vuol far entrare un getto d'aria. Nei buoni cannelli è utile che l'estremo *h* sia terminato da una punta di platino *b* (fig. 33) che può essere tolta o messa in posto a piacimento. Il cannello ha una lunghezza totale che varia da 20 a 30 cm.

Col cannello si può iniettare una corrente d'aria nella fiamma di una candela, o ad alcol od a gas e renderla così più calda. Abbiamo già visto quale è la composizione della fiamma; questa consta essenzialmente di tre parti: una interna oscura *aa*

(fig. 34), quasi fredda, ove sono gas riduttori, una parte mediana luminosa *efg*, e una parte esterna azzurra *adb*, che è la più calda. Nella parte luminosa vi è del carbone incandescente e nella parte esterna azzurra la combustione è completa in causa dell'ossigeno dell'aria. Questa parte esterna sarebbe ciò che si dice la *fiamma di ossidazione* e la parte mediana e interna la fiamma *di riduzione*.

Fig. 34. — Fiamma di una candela.

Fig. 35. — Dardo di riduzione.

Fig. 36. — Dardo di ossidazione.

Se si manda lateralmente sulla fiamma una corrente d'aria col cannello, la fiamma si inclina più o meno secondo la posizione con cui teniamo il cannello, la fiamma s'allunga e per la combustione completa che ha luogo coll'aria iniettata, la temperatura è molto elevata. Così si possono fondere molte sostanze che altrimenti non si potrebbe. La fiamma così allungata dicesi *dardo* e la punta di questo può essere diretta sulla sostanza da esaminarsi tenuta su una lastra di platino o su un filo di platino o sul carbone.

Secondo però il modo con cui si spinge l'aria nella fiamma si ha il *dardo* o *fiamma di riduzione* e il *dardo* o *fiamma di ossidazione*. Per ottenere un dardo lungo e ben fatto è utile l'uso di una cannuccia metallica schiacciata ed inclinata nella parte superiore e che si mette dentro il tubo della lampada Bünsen; così la fiamma è schiacciata e dà un dardo ben fatto. La figura 35 rappresenta il *dardo di riduzione;* la parte luminosa è quella ombreggiata nella figura.

Se si fa penetrare nel dardo il cannello (fig. 36) e si soffia con energia quasi tutta la fiamma diventa di colore azzurro, la combustione è completa, la temperatura elevata, l'ossigeno è in eccesso ed immergendo nel dardo un corpo ossidabile questo si ossida. Il dardo può essere molto inclinato e fatto cadere sopra un pezzo di carbone ove entro una cavità è contenuta la sostanza da ossidare. Ma per questa parte pratica dell'analisi più che una minuta descrizione è utile l'esperienza diretta.

Ma dopo l'uso diretto della fiamma Bunsen, specialmente per le reazioni colorate, ecc., l'importanza del cannello ferruminatorio è diminuita.

3) **Uso del filo di platino.** — Un sottile filo di platino della lunghezza di circa 10 cm. è un mezzo molto semplice di ricerca analitica; serve per vedere la colorazione della fiamma prodotta da una data sostanza; basta metterne una traccia sulla punta del filo (fig. 30), meglio se ripiegato a forma di occhiello, ed immergerlo nella parte più calda della fiamma. Può servire a far le cosidette perle col borace o col sal di fosforo e vedere come queste si calorano quando vi si mescola un poco di sostanza da esaminare.

4) **Carbone.** — Pei cosidetti saggi di riduzione al cannello serve bene un pezzo di carbone nel quale si fa una piccola cavità che deve contenere la sostanza da sottoporsi all'azione del dardo prodotto nella fiamma col cannello ferruminatorio. Si può vedere così se una sostanza è più o meno facilmente fusibile, se forma un globo metallico, se ossidandosi produce o no un'aureola che si deposita sul carbone, se produce deflagrazione, ecc., ecc. Il carbone che deve servire a questo scopo deve essere in pezzi lunghi 10-15 cm^3 e grossi 4 a 5 cm e deve essere ben calcinato. Il carbone di legno leggiero come quello di pioppo, salice, tiglio, ecc., serve meglio che quello dei legni pesanti. Ora trovansi in commercio dei pezzi di un carbone proparato appositamente per questi saggi, di forma parallelepipeda. Questo carbone è a grana fina e serve benissimo.

Secondo che osserva giustamente il Fresenius, il

carbone è utile nei saggi al cannello: 1° per la sua infusibilità; 2° per la sua debolissima conducibilità del calore e può così essere portato ad altissime temperature in un estremo ed essere tenuto in mano all'altro estremo; 3° per la sua *porosità*, che permette di assorbire le materie in fusione, quali il borace, la soda, ecc., mentre le sostanze infusibili (globuli metallici, ecc.) rimangono alla superficie; 4° per il suo potere riduttore che si aggiunge al potere riduttore del dardo della fiamma di riduzione. È così che scaldando un solfato al cannello sul carbone facilmente si ottiene ciò che dicesi una massa epatica (*hepar*):

$$BaSO^4 + 4C = 4CO + BaS.$$

5) **Crogiuoli e cassule.** — Un piccolo crogiuolo di platino basta nel maggior numero dei casi. Anche alcuni crogiuoli di porcellana sono utili in molti casi. Così dicasi delle cassule; per molte reazioni servono bene delle piccole cassule di porcellana.

6) **Oggetti di vetro.** — Innanzi tutto sono necessarî varî tubi da saggio che devono essere di varie dimensioni, a pareti sottili e tenuti in un piccolo sostegno di legno (fig. 37).

Inoltre occorrono alcuni palloncini di vetro, bastoncini o agitatori di vetro, una boccia a getto (fig. 12) per contenere l'acqua distillata; alcuni imbuti per filtrare, di varie grandezze, col relativo sostegno; alcuni tubi di vetro poco fusibile, di vetro di Boemia, chiusi ad un estremo ed alcuni aperti ai due estremi, per i saggi preliminari per via secca; sono utili anche alcuni vetri da orologio. Alcuni vetri colorati, e specialmente un pezzo di vetro azzurro di cobalto per la ricerca del potassio in presenza del sodio.

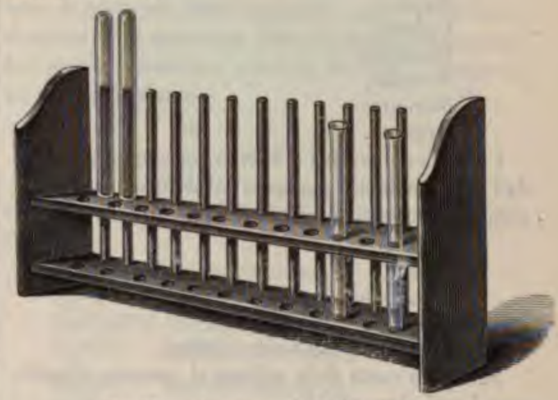


Fig. 37. — Sostegno per tubi di assaggio.

7) **Un piccolo mortaio in agata**; in molti casi basta un piccolo mortaio di vetro o di porcellana finissima.

8) **Un treppiede in ferro** per sostenere le cassule o i palloncini da scaldarsi, insieme ad un pezzo di rete metallica; un pezzo di cartone di amianto può servire bene per scaldare oggetti di vetro o di porcellana; un *triangolo di filo di platino*; una *pinzetta* di acciaio o di ottone, meglio se terminata da due punte in platino.

PARTE PRIMA

Reazioni speciali dei diversi elementi e loro composti.

Prima di procedere all'analisi chimica di una sostanza o di una mescolanza è necessario conoscere le proprietà e le reazioni degli elementi e dei loro composti.

È noto che in Chimica generale si dividevano gli elementi in *metalli* e *metalloidi*; ma una vera distinzione netta fra queste due classi di corpi non vi è; vi sono degli elementi che hanno proprietà intermedie fra i metalli e metalloidi. Ad ogni modo per comodità didattica manterremo questa divisione.

I principali *metalli* di uso medico-farmaceutico o che più comunemente possono interessare l'analisi sono i seguenti: Potassio, sodio, litio, ammonio, calcio, bario, stronzio, magnesio, alluminio, cromo, zinco, manganese, nickel, cobalto, ferro, cadmio, rame, bismuto, mercurio, argento, piombo, oro, platino, arsenico, antimonio e stagno.

I principali *metalloidi* sono: Ossigeno, solfo, fosforo, carbonio, silicio, boro, cloro, fluore, bromo, jodo e azoto.

Molti di questi elementi sono assai simili tra loro e formano delle famiglie, come suol dirsi, naturali; ad esempio, i *metalli alcalini* sono: il *potassio*, *sodio*, *litio*, *ammonio* (rubidio e cesio); i metalli *alcalino-terrosi* sono:

Bario — Calcio — Stronzio.

Metalli *terrosi* sono:

Magnesio — Berillio, ecc.

Molti metalli sono precipitati in soluzione acida dall'acido solfidrico e questi comprendono i metalli del *gruppo dell'arsenico:*

Arsenico;
Antimonio;
Stagno (oro e platino);

ed i metalli del gruppo del rame:

Rame;
Cadmio;
Bismuto;
Piombo;
Mercurio;
Argento.

I metalli del *gruppo del ferro* non sono precipitati dall'acido solfidrico ma bensì dal solfuro di ammonio e sono:

Ferro;
Cromo;
Alluminio;
Zinco;
Manganese (nickel e cobalto).

Se si tien conto della valenza si possono classificare i vari elementi in:

Monovalenti: potassio, sodio, ammonio, litio, cloro, bromo, jodo, fluore;

Bivalenti: calcio, bario, stronzio, magnesio, zinco, cadmio, mercurio, rame, solfo, ossigeno;

Trivalenti: alluminio, ferro, azoto, fosforo, arsenico, antimonio, bismuto;

Tetravalenti: carbonio, silicio;

Pentavalenti: funzionano da pentavalenti l'azoto, arsenico, fosforo, antimonio, bismuto.

Riguardo però l'analisi noi divideremo i vari elementi e loro composti in tanti gruppi corrispondenti ai reattivi generali: acido cloridrico, H^2S, ammoniaca, solfuro di ammonio e carbonato di ammonio, che nella parte metodica ci serviranno per stabilire i gruppi analitici. E quindi saranno descritti nell'ordine seguente:

Metalli.

1° *Gruppo.* — Metalli le cui soluzioni precipitano coll'acido cloridrico allo stato di *cloruro:*

Pb dà precipitato bianco cristallino: $PbCl^2$;
Ag » » caseoso: AgCl;
Hg^2 » » polverulento: PCl^2.

2° *Gruppo.* — Metalli le cui soluzioni acidulate precipitano coll'acido solfidrico allo stato di solfuro:

		Colore del precipitato
As	As^2S^3	giallo
Sb	Sb^2S^3	ranciato
Sn (stannosi) . .	SnS	nero
Sn (stannici) . .	SnS^2	giallo
Au	Au^2S^3	bruno nero
Pt	PtS^2	id.
Hg	HgS	nero
Pb	PbS	nero
Cu	CuS	nero
Bi	Bi^2S^3	bruno nero
Cd	CdS	giallo.

3° *Gruppo.* — Metalli le cui soluzioni acide non precipitano coll'acido solfidrico ma precipitano coll'ammoniaca previa aggiunta di cloruro di ammonio; allo stato di idrato:

Fe che dà $Fe(OH)^3$ rosso bruno;
Cr » $Cr(OH)^3$ verde;
Al » $Al(OH)^3$ bianco.

4° *Gruppo.* — Metalli le cui soluzioni acide non precipitano coll'acido solfidrico, nè con eccesso di ammoniaca, ma che in presenza di ammoniaca e di cloruro di ammonio precipitano col solfuro di ammonio, allo stato di solfuro:

Mn dà MnS rosso carneo;
Zn » ZnS bianco;
Ni » NiS nero;
Co » CoS nero.

5° *Gruppo.* — Metalli le cui soluzioni non precipitano coi reattivi precedenti ma bensì col carbonato di ammonio in presenza di ammoniaca e cloruro di ammonio, allo stato di carbonato:

Ba dà $BaCO^3$ bianco
Ca » $CaCO^3$ »
Sr » $SrCO^3$ »

6° *Gruppo.* — Metalli le cui soluzioni non precipitano coi reattivi generali precedenti: Magnesio — Potassio — Sodio — Ammonio — Litio (cesio e rubidio).

Metalloidi.

1° *Gruppo.* — Ossigeno, solfo, fosforo, boro, fluore, carbonio, acido carbonico, acido ossalico, acido silicico e loro composti.

2° *Gruppo.* — Cloro, bromo, jodo, acido solfidrico, acido cianidrico.

3° *Gruppo.* — Clorati, nitrati e nitriti.

4° *Gruppo.* — Acidi organici.

I. CARATTERI SPECIALI DEI METALLI E LORO SALI

Gruppo I.

Argento. Mercurio. Sali mercurosi (Piombo).

Le soluzioni di questi tre metalli precipitano coll'acido cloridrico dando un cloruro metallico bianco, insolubile: AgCl, Hg^2Cl^2, $PbCl^2$. Precipitano anche coll'acido solfidrico tanto in soluzione neutra quanto in soluzione acida od alcalina.

Se le soluzioni sono diluite il cloruro di piombo non precipita perchè è alquanto solubile nell'acqua (1 p. in circa 130 p. d'acqua); coll'acido cloridrico non si fa dunque la separazione completa del piombo e questo metallo apparterrebbe più esattamente al Gruppo II.

Argento. — L'argento è un metallo bianco, non alterabile all'aria, solubile nell'acido nitrico trasformandosi in nitrato d'argento:

$$Ag^3 + 4HNO^3 = 3AgNO^3 + NO + 2H^2O.$$

Non è attaccato dagli acidi solforico e cloridrico diluiti.

I sali d'argento scaldati sul carbone in presenza di carbonato sodico si riducono con facilità dando un globulo di argento metallico, bianco, brillante.

L'argento è monovalente e forma una sola serie di sali. I sali d'argento sono neutri, incolori, solubili facilmente nell'ammoniaca, anneriscono alla luce.

Le soluzioni sono incolore e per l'azione dello zinco o del rame lasciano precipitare l'argento metallico in forma di polvere nera:

$$2AgNO^3 + Zn = 2Zn(NO^3)^2 + 2Ag.$$

Dànno le reazioni seguenti:

1) Coll'idrato potassico (o coll'idrato sodico) producono un precipitato bruno di ossido d'argento: Ag^2O, insolubile in un eccesso di reattivo, solubile nell'ammoniaca.

Coll'*ammoniaca* in piccolissima quantità dànno un precipitato bruno di ossido d'argento: Ag^2O solubilissimo anche in un lieve eccesso di ammoniaca formando l'*idrato di argentammonio:*

$$Ag^2\begin{cases} NH^3.OH \\ NH^3.OH. \end{cases}$$

2) Coll'acido cloridrico od un cloruro solubile dànno un precipitato bianco di cloruro d'argento: AgCl, pesante, caseoso, insolubile nell'acido nitrico anche bollente, solubile nell'ammoniaca; la soluzione ammoniacale è riprecipitata dall'acido nitrico. Il cloruro d'argento diventa, stando alla luce, prima violetto, poi nero, perdendo un poco di cloro. Il cloruro d'argento può essere fuso e scaldato a temperatura elevata senza subire alterazione.

3) Coll'*acido solfidrico* od il solfuro di ammonio dànno un precipitato nero di solfuro d'argento: Ag^2S, solubile nell'acido nitrico bollente, insolubile nel solfuro di ammonio.

4) *Col fosfato sodico* dànno un precipitato giallo di fosfato triargentico: Ag^3PO^4, solubile nell'ammoniaca e nell'acido nitrico:

$$3AgNO^3 + HNa^2PO^4 =$$
$$= Ag^3PO^4 + 2NaNO^3 + HNO^3.$$

5) Col *cromato di potassio* dànno un precipitato rosso bruno di cromato d'argento:

$$2AgNO^3 + K^2CrO^4 = Ag^2CrO^4 + 2KNO^3.$$

Le reazioni 2) e 3) sono le più sensibili.

Mercurio. — Il mercurio è un metallo liquido splendente, pesante, che è attaccato dall'acido nitrico anche a freddo, e dall'acido solforico a caldo, ma non è attaccato dall'acido cloridrico. È attaccato, anche a freddo, dal cloro, bromo e jodio.

Il mercurio è un metallo bivalente e fornisce due serie di composti, detti *composti o sali mercurosi* e *composti o sali mercurici*. Nei sali mercurosi entrano due atomi di mercurio attaccati fra loro e formanti un nucleo bivalente:

$$\begin{matrix} Hg - \\ | \\ Hg - \end{matrix} \quad \text{ossia } Hg^2$$

nei sali mercurici un solo atomo bivalente, come ad esempio:

Hg^2Cl^2	cloruro mercuroso;
Hg^2O	ossido mercuroso;
$Hg^2(NO^3)^2$	nitrato mercuroso;
Hg^2SO^4	solfato mercuroso;
$HgCl^2$	cloruro mercurico;
HgO	ossido mercurico;
$Hg(NO^3)^2$	nitrato mercurico;
$HgSO^4$	solfato mercurico.

I sali *mercurosi* si formano quando il mercurio è in eccesso, e si trasformano in sali *mercurici* per azione degli ossidanti:

$$Hg^2Cl^2 + Cl^2 = 2HgCl^2.$$

Quando il mercurio è in difetto relativamente all'altro elemento, allora si forma un composto *mercurico*, il quale, cogli agenti riduttori o con un eccesso dello stesso mercurio si trasforma in sale mercuroso:

$$HgCl^2 + Hg = Hg^2Cl^2$$
$$Hg(NO^3)^2 + Hg = Hg^2(NO^3)^2.$$

Tutti i composti di mercurio sono più o meno velenosi; alcuni sono solubili nell'acqua, altri sono insolubili, quali il *joduro mercurico;* molti dei composti insolubili nell'acqua si sciolgono nell'acido cloridrico o nell'acido nitrico, tutti si sciolgono nell'acqua regia.

Alcuni composti di mercurio si decompongono in presenza dell'acqua dando un sale basico, giallo, come ad esempio il solfato mercurico che è incoloro e coll'acqua si decompone dando il solfato basico di mercurio o turbit minerale, che è giallo:

$$3HgSO^4 + 2H^2O = HgSO^4.2HgO + 2H^2SO^4.$$

Tutti i composti di mercurio scaldati in un tubo da saggio colla soda dànno un sublimato di mercurio metallico grigio che toccato con un bastoncino si raccoglie in forma di piccole goccie:

$$HgCl^2 + Na^2CO^3 = CO^2 + O + 2NaCl + Hg.$$

Il mercurio metallico si riconosce, oltre che all'aspetto, anche perchè con acido nitrico diluito e freddo si trasforma in nitrato mercuroso:

$$Hg^6 + 8HNO^3 = 3Hg^2(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO$$

e coll'acido nitrico concentrato, specialmente a caldo, si trasforma in nitrato mercurico:

$$Hg^3 + 8HNO^3 = 3Hg(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO.$$

Coll'acqua regia si scioglie dando cloruro di mercurio:

$$Hg^3 + (2HNO^3 + 6HCl) = \\ = 3HgCl^2 + 4H^2O + 2NO.$$

Alcuni sali di mercurio scaldati in un tubo da saggio sublimano; tali sono il cloruro mercuroso, il cloruro mercurico, il joduro mercurico.

Molti sali di mercurio sono incolori ma ve ne sono anche molti colorati, quali ad esempio i joduri mercurico e mercuroso, il solfuro che è nero, ecc. Le soluzioni dei sali di mercurio sono incolore ed hanno reazione acida.

Le due serie di sali mercurosi e mercurici si distinguono per molti caratteri.

Sali mercurosi. — 1) I sali mercurosi trattati con idrato di potassio o di sodio dànno un precipitato nero di ossido mercuroso: Hg^2O:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2KOH = Hg^2O + 2KNO^3 + H^2O.$$

2) Coll'ammoniaca dànno pure un precipitato nero insolubile in un eccesso di reattivo, ma il precipitato non è costituito da ossido mercuroso, bensì da un sale mercuroso-ammonico:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2NH^3 = \underbrace{NH^2Hg^2.NO^3}_{\text{Nitrato di mercurosoammonio.}} + NH^4NO^3$$

3) Coll'acido cloridrico dànno un precipitato bianco polverulento costituito da cloruro mercuroso o calomelano: Hg^2Cl^2, insolubile nell'acido cloridrico a freddo e nell'acido nitrico, solubile nell'acqua regia, nel qual caso trasformasi in bicloruro di mercurio solubile. Il cloruro mercuroso trattato coll'ammoniaca annerisce trasformandosi in *cloruro di mercurosoammonio:*

$$Hg^2Cl^2 + 2NH^3 = NH^2Hg^2.Cl + NH^4Cl.$$

4) Coll'acido solfidrico o col solfuro di ammonio dànno un precipitato nero costituito non da solfuro mercuroso: Hg^2S, ma da una miscela di solfuro mercurico e mercurio metallico. La reazione ha dunque luogo nel modo seguente:

$$Hg^2(NO^3)^2 + H^2S = HgS + Hg + 2HNO^3.$$

Questo precipitato, fatto bollire con acido nitrico concentrato, dà un composto bianco insolubile formato dalla combinazione del solfuro mercurico nero con nitrato mercurico: $(HgS)^2Hg(NO^3)^2$. Il precipitato ottenuto dall'acido solfidrico è solubile nell'acqua regia con formazione di cloruro mercurico.

5) Col cloruro stannoso: $SnCl^2$ dànno immediatamente un precipitato di cloruro mercuroso bianco che rapidamente è ridotto a mercurio metallico in polvere grigia:

$$Hg^2Cl^2 + SnCl^2 = Hg^2 + SnCl^4$$

od anche:

$$Hg^2(NO^3)^2 + SnCl^2 + 2HCl = \\ = Hg^2 + 2HNO^3 + SnCl^4.$$

6) Immergendo una lamina di rame ben tersa in una soluzione acidulata di un sale mercuroso si deposita il mercurio sul rame in forma di macchia bruno-grigiastra che scompare per l'azione del calore. Questa reazione è data anche dai sali mercurici.

7) Le soluzioni dei sali mercurosi trattate con joduro di potassio dànno un precipitato giallo verdastro di joduro mercuroso:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2KJ = Hg^2J^2 + 2KNO^3.$$

Piombo. — Il piombo è un metallo bivalente e tetravalente che forma una numerosa serie di sali, alcuni dei quali ben cristallizzati.

Il piombo è un metallo di color grigio, poco splendente, che all'aria si ricopre di una patina nera di sottossido Pb^2O, e scaldato si trasforma in *litargirio* PbO di color giallo rosso.

Non è attaccato dagli acidi cloridrico e solforico a freddo; è prontamente attaccato e sciolto dall'acido nitrico dando nitrato di piombo:

$$3Pb + 8HNO^3 = 3Pb(NO^3)^2 + 2NO + 4H^2O.$$

Alcuni dei sali di piombo sono solubili (nitrato, acetato), altri sono insolubili (carbonato, solfato, fosfato); i sali insolubili, generalmente si sciolgono nell'acido nitrico. Alcuni sali di piombo sono incolori (carbonato, solfato, fosfato), altri sono colorati (cromati e joduro, gialli, solfuro nero).

Colla soda, sul carbone, i sali di piombo dànno un globulo metallico di piombo ridotto, bianco, duttile, insieme ad un'aureola gialla d'ossido di piombo.

Le soluzioni dei sali di piombo dànno le reazioni seguenti:

1) Con idrato di potassio o di sodio dànno un precipitato bianco di idrato di piombo:

$$Pb(NO^3)^2 + 2KOH = Pb(OH)^2 + 2KNO^3.$$

Il precipitato si scioglie in un eccesso di reattivo dando un *piombito alcalino:*

$$Pb(OH)^2 + 2KOH = Pb(OK)^2 + 2H^2O.$$

2) L'ammoniaca precipita egualmente i sali di piombo dando idrato di piombo che *non* si scioglie in eccesso di reattivo.

3) Coll'acido solfidrico i sali di piombo dànno un precipitato nero di solfuro di piombo:

$$Pb(NO^3)^2 + H^2S = PbS + 2HNO^3.$$

Egualmente col *solfuro di ammonio:*

$$Pb(NO^3)^2 + (NH^4)^2S = PbS + 2NH^4.NO^3.$$

È una reazione sensibile e caratteristica. Il solfuro di piombo è insolubile negli acidi diluiti e nei solfuri alcalini.

Il solfuro di piombo si scioglie nell'acido nitrico

diluito e caldo trasformandosi in nitrato di piombo e separando del solfo:

$$3PbS + 8HNO^3 = 3Pb(NO^3)^2 + S^3 + 2NO + 4H^2O.$$

Coll'acido nitrico concentrato invece si trasforma in solfato di piombo:

$$3PbS + 8HNO^3 = 3PbSO^4 + 8NO + 4H^2O.$$

Infine coll'acido nitrico di media concentrazione hanno luogo le due reazioni: una parte del piombo resta sciolta e una parte sotto forma di solfato.

4) Coll'acido cloridrico dànno un precipitato bianco cristallino di cloruro di piombo:

$$Pb(NO^3)^2 + 2HCl = PbCl^2 + 2HNO^3.$$

Il precipitato è solubile nell'acqua calda da cui cristallizza, non annerisce nè si scioglie coll'ammoniaca.

Se però le soluzioni piombiche sono poco concentrate non precipitano coll'acido cloridrico, essendochè il cloruro di piombo che dovrebbe formarsi è abbastanza solubile (circa 1 p. in 130 p. d'acqua), però, meno facilmente se il liquido è acido (1).

5) Le soluzioni de' sali di piombo, comprese quelle del cloruro, dànno col bicromato di potassio un precipitato giallo di *cromato* di piombo:

$$2Pb(NO^3)^2 + K^2Cr^2O^7 + H^2O =$$
$$= 2PbCrO^4 + 2KNO^3 + 2HNO^3.$$

Il precipitato giallo è solubile negli alcali.

6) Col joduro di potassio dànno un precipitato giallo di joduro di piombo:

$$PbCl^2 + 2KJ = 2KCl + PbJ^2.$$

7) Coll'acido solforico dànno un precipitato bianco di solfato di piombo:

$$Pb(NO^3)^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2HNO^3.$$

Il precipitato è solubile nell'acido cloridrico a caldo, e per raffreddamento cristallizza del cloruro di piombo.

È pure solubile facilmente nel tartrato di ammonio in presenza di ammoniaca.

8) Le soluzioni dei sali di piombo con una lamina di zinco lasciano precipitare il piombo sullo zinco in forma di minuti cristalli leggieri splendenti:

$$Pb(NO^3)^2 + Zn = Zn(NO^3)^2 + Pb.$$

Gruppo II.

Arsenico. Antimonio. Stagno. Oro e Platino. Sali mercurici. Piombo. Bismuto. Rame. Cadmio.

Le soluzioni acidulate di questi metalli sono precipitate dall'acido solfidrico ed il precipitato di solfuro metallico può essere o no solubile nel solfuro di ammonio; quei solfuri che hanno funzione di solfoanidride si sciolgono nel solfuro di ammonio e sono: i solfuri di: As, Sb, Sn, Au e Pt; gli altri solfuri non si sciolgono nel solfuro di ammonio. Avremo quindi i due *sottogruppi* seguenti:

1° Sottogruppo.

Arsenico. Antimonio. Stagno. Oro e Platino.

I solfuri di questi metalloidi si sciolgono nel solfuro di ammonio, dando un *solfosale* solubile, dal quale mediante un acido si può riprecipitare il solfuro. I solfuri di questi metalli sono: As^2S^3, As^2S^5; Sb^2S^3, Sb^2S^5, SnS, SnS^2, Au^2S^3, PtS^2.

La reazione tra il solfuro metallico ed il solfuro di ammonio avviene nel modo seguente, prendendo ad esempio il solfuro di arsenico:

$$As^2S^3 + 3(NH^4)^2S = \underbrace{2As(NH^4)^3S^3}_{\text{Solfoarsenito di ammonio.}}$$

La soluzione del solfosale (in questo caso il solfoarsenito) trattata con un acido (cloridrico) sviluppa gas solfidrico e rimette in libertà il solfuro metallico che riprecipita:

$$2As(NH^4)^3S^3 + 6HCl = 6NH^4Cl + As^2S^3 + 3H^2S.$$

Arsenico. — L'arsenico è grigio nero, si volatilizza facilmente prima di fondere, mandando odore

Fig. 38. — Acido arsenioso.

d'aglio; scaldato all'aria si ossida e dà un sublimato bianco, di anidride arseniosa (fig. 38) in ottaedri:

$$As^4 + O^6 = As^4O^6.$$

Gli acidi solforico e cloridrico diluiti non l'attaccano; coll'acido nitrico a freddo si trasforma in acido arsenioso ed a caldo in acido arsenico.

Reazioni dell'acido arsenioso e arseniti. — L'anidride arseniosa è bianca, scaldata sublima senza fusione; è poco solubile nell'acqua e si scioglie facilmente per aggiunta di acido cloridrico.

Si scioglie negli alcali, dando degli arseniti. Gli arseniti alcalini sono solubili nell'acqua; gli arse-

(1) In 1636 p. di acqua acidulata con acido cloridrico, la soluzione acquosa precipita con acido cloridrico; è però solubile molto nell'acido cloridrico concentrato ed è riprecipitato con acqua (Bischoff, H. Rose).

niti insolubili nell'acqua si sciolgono nell'acido cloridrico.

Le soluzioni degli arseniti dànno le reazioni seguenti:

1) La soluzione di acido arsenioso o di un arsenito acidulata con acido cloridrico e trattata con acido solfidrico dà un precipitato giallo di trisolfuro d'arsenico: As^2S^3. Meglio scaldare alquanto il liquido. Il precipitato di trisolfuro d'arsenico è solubile nel solfuro di ammonio dando solfoarsenito di ammonio:

$$As^2S^3 + 3(NH^4)^2S = 2As(NH^4)^3S^3.$$

Si scioglie nel carbonato di ammonio ed anche nell'ammoniaca, dando una miscela di solfoarsenito e di arsenito di ammonio:

$$As^2S^3+6NH^3+3H^2O=As(NH^4)^3S^3+As(NH^4)^3O^3.$$

La soluzione d'acido arsenioso non precipita col gas solfidrico e si forma dell'acido solfoarsenioso che resta sciolto; così pure le soluzioni neutre degli arseniti non precipitano col gas solfidrico ma resta sciolto il solfoarsenito che si è prodotto:

$$K^3AsO^3 + 3H^2S = 3H^2O + K^3AsS^3.$$

Il trisolfuro d'arsenico è insolubile nell'acido cloridrico.

2) Il nitrato d'argento non precipita l'acido arsenioso ma bensì gli arseniti, o l'acido arsenioso a cui

Fig. 39. — Arsenito d'argento.

si aggiunge un poco di ammoniaca o adoperando il nitrato d'argento ammoniacale, dando un precipitato giallo di arsenito d'argento: Ag^3AsO^3. Il precipitato è solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

La figura 39 rappresenta l'arsenito d'argento cristallizzato. Aggiungendo un arsenito alla soluzione di nitrato d'argento il precipitato si ha in fiocchi che a poco a poco si trasformano in lamelle quadratiche o rombiche, gialle, e poi degli aggregati stellati o cruciformi.

3) Col solfato di rame, le soluzioni neutre, o col solfato di rame ammoniacale le soluzioni acide, dànno un precipitato verde di arsenito di rame (verde Scheele).

4) Se si scalda l'anidride arseniosa o un arsenito con 4-5 volte il suo peso di acetato di potassio ben secco, si sviluppa dell'ossido di cacodile o alkarsina che è venefico, di odore estremamente rib agliaceo, e la cui composizione è: $(CH^3)^4A$

5) L'anidride arseniosa e gli arseniti alca agenti riduttori energici; riducono il li Fehling precipitando l'ossido rameoso; scol soluzione di permanganato potassico.

L'acido arsenioso e gli arseniti non pre colla miscela magnesiaca.

Reazioni dell'acido arsenico e degli ar — L'acido arsenico e gli arseniati alcalini lubili nell'acqua; gli arseniati insolubili ne si sciolgono nell'acido cloridrico.

L'acido arsenico cogli agenti riduttori si tr in acido arsenioso; ad esempio, col cloruro si trasforma in acido arsenioso:

$$H^3AsO^4+ FeCl^2+ 2HCl=H^3AsO^3+2FeCl^3$$

Le soluzioni di acido arsenico o degli a solubili dànno le reazioni seguenti:

1) L'acido arsenico e gli arseniati non pre coll'acido solfidrico, ma se la soluzione è acid data a 70°-80° danno un precipitato giallo co a quanto pare, da una miscela di solfo e di tr di arsenico. L'acido arsenico resta prima ri acido arsenioso precipitando del solfo:

$$H^3AsO^4 + H^2S = H^3AsO^3 + S + H^2$$

Fig. 40. — Arseniato d'argento.

e l'acido solfidrico poi, in eccesso, coll'acid nioso dà il trisolfuro d'arsenico:

$$2H^3AsO^3 + 3H^2S = 6H^2O + As^2S^3$$

Il precipitato giallo si comporta col solfur monio, col carbonato di ammonio e coll'acid drico, come quello che si ottiene dall'acido ar

2) Col nitrato d'argento gli arseniati d precipitato rosso mattone di arseniato triarg Ag^3AsO^4. Se v'ha l'acido arsenico libero si a il nitrato d'argento ammoniacale.

L'arseniato d'argento, specialmente se la s è diluita, cristallizza (fig. 40); si hanno mente lamine quadratiche se si lascia evap soluzione ammoniacale del precipitato.

3) Col solfato di rame dànno un pre azzurro chiaro di arseniato di rame.

4) Con cloruro di ammonio, ammoniaca e

di magnesio dànno un precipitato cristallino giallo, costituito da *arseniato ammonico-magnesico:*

$$MgNH^4.AsO^4$$

in tutto simile al fosfato ammonico-magnesico e che cristallizza con $6H^2O$.

Si forma nel modo seguente:

$$MgSO^4 + NH^3 + NH^4Cl + Na^2HAsO^4$$
$$MgNH^4AsO^4 + Na^2SO^4 + NH^4Cl.$$

Anche la forma cristallina è affatto simile a quella del fosfato ammonico-magnesico (fig. 41).

Fig. 41. — Arseniato ammonico-magnesico.

5) Se all'arseniato si aggiunge un poco di ammoniaca, poi si scalda per scacciare l'eccesso di questa e si tratta con cloruro o acetato di calcio, si avrà un precipitato bianco di *arseniato calcico-ammonico:* $CaNH^4.AsO^4 + H^2O$, che osservato al

Fig. 42. — Arseniato ammonico-calcico.

microscopio ha l'aspetto della figura 42. Questa reazione, che è più caratteristica della precedente, ha l'inconveniente che l'arseniato ammonico-calcico è solubile nel cloruro di ammonio.

6) Aggiungendo alla soluzione arsenica un eccesso di soluzione nitrica di molibdato di ammonio e scaldando, si ottiene un precipitato giallo di arsenio-molibdato di ammonio: $(NH^4)^3AsO^4.10MoO^3$.

Il precipitato a temperatura ordinaria non si forma che dopo lungo tempo ed è in tutto simile al fosfo-molibdato di ammonio.

Reazioni comuni a tutti i composti arsenicali. — In tutte le seguenti reazioni si fa in modo che mediante agenti riduttori si abbia l'arsenico allo stato libero.

1) Scaldando un composto ossigenato dell'arsenico con carbone in un tubo da saggio si ottiene un sublimato nero di arsenico metallico, nel tempo stesso che si ha sviluppo di odore d'aglio:

$$As^2O^3 + 3C = 3CO + As^2.$$

Si compie questa reazione mescolando una piccola quantità di anidride arseniosa in un tubo da saggio

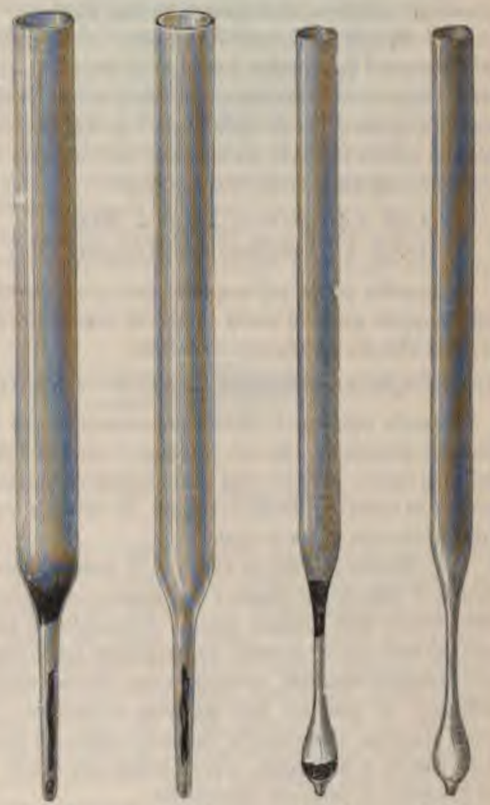


Fig. 43. Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46.

Figg. 43 a 46. — Tubetti per riduzione dell'arsenico col carbone.

lungo e stretto, con carbone, poi aggiungendo del carbone nella parte superiore e scaldando prima questa, poi la parte che contiene l'anidride arseniosa; allora questa col carbone rovente si riduce e dà un anello di arsenico nella parte superiore. Le figure 43 e 44 rappresentano il tubo d'assaggio prima e dopo il riscaldamento; oppure il tubo può avere la forma secondo le figure 45 e 46.

Il tubo deve essere di vetro poco fusibile.

Il sublimato nero scaldato all'aria in tubetto inclinato si trasforma in anidride arseniosa che è in forma di ottaedri o tetraedri (V. fig. 38 a pag. 39).

2) Scaldando in tubo d'assaggio l'anidride arseniosa od il trisolfuro d'arsenico con una miscela fatta a parti eguali di carbonato sodico secco e cianuro di potassio si ottiene un sublimato nero d'arsenico me-

tallico, nel tempo stesso si forma cianato o solfocianato di potassio:

$$As^2O^3 + 3KCN = As^2 + 3KCNO$$
$$As^2S^3 + 3KCN = As^2 + 3KCNS.$$

3) Se si tratta il composto arsenicale con zinco ed acido solforico diluito, tutto l'arsenico si sviluppa sotto forma di gas idrogeno arsenicale, insieme all'idrogeno in eccesso. La formazione dell'idrogeno arsenicale possiamo riconoscerla in due modi:

a) *Metodo di Gutzeit-Flückiger*. — Si mette all'orifizio del tubo, entro cui si fa la reazione, una carta bagnata con soluzione concentratissima di nitrato d'argento (1 p. di $AgNO^3$ per 1 p. d'acqua); la carta si colora in giallo formandosi un composto di nitrato d'argento e arseniuro d'argento:

$$AsH^3 + 3AgNO^3 = AsAg^3 + 3HNO^3$$
$$AsAg^3 + 3AgNO^3 = AsAg^3.3AgNO^3.$$

La macchia gialla coll'acqua diventa nera, perchè dal composto giallo si mette in libertà l'arseniuro di argento che poi dà argento metallico:

$$AsAg^3.3AgNO^3 + 3H^2O = 6Ag + As(OH)^3 + 3HNO^3.$$

In questa reazione è condizione essenziale che lo zinco sia purissimo, che non contenga traccie di solfo nel qual caso si produce dell'acido solfidrico che annerisce la carta di nitrato d'argento. Si deve sempre fare prima una prova in bianco.

b) *Metodo di Marsh* (1). — È questo senza dubbio il metodo più esatto e più sicuro per riconoscere anche delle minime traccie d'arsenico. È basato sul fatto che se si tratta un composto arsenicale con idrogeno nascente, sviluppato con zinco ed acido solforico, si produce dell'idrogeno arsenicale, il quale potremo riconoscerlo tenendo conto dei prodotti che dà, o bruciando, o per l'azione del calore o in presenza di soluzioni metalliche.

L'apparecchio più semplice che può servire nel maggior numero dei casi di Chimica analitica, ma non per delle minime traccie, come in casi di ricerche tossicologiche, è rappresentato dalla figura 47, o meglio dall'altra (fig. 48 oppure 50) adottata da Guareschi per gli esercizi pratici di analisi.

Il tubo B contiene del cloruro di calcio secco per disseccare i gas, il tubo C di vetro difficilmente fusibile, deve avere lo spessore ed il diametro di circa 5-7 mm.; le strozzature sono necessarie, affinchè anche una piccola quantità di arsenico in forma di anello possa essere visibile, e bisogna scaldare in modo che l'anello si formi nel principio della strozzatura. Il tubo è scaldato con una lampada Bunsen, terminata da un tubo forato lungo circa 10 cm., in modo che si abbia una serie di fiamme da scaldare il tubo almeno per 10 cm.

Fig. 47. — Apparecchio per la ricerca dell'arsenico.

Fig. 48. — Altro apparecchio per la ricerca dell'arsenico.

Chi non può disporre del gas illuminante può adoperare una lampada Argand ad alcol, e chi non ha nemmeno questa, potrebbe adoperare un piccolo fornelletto a carbone, come, ad es., nell'apparecchio seguente (fig. 49), che è quello che fu adottato dalla Commissione dell'Accademia delle Scienze di Parigi nel 1840. Allora non si usava il gas nei laboratori come mezzo di riscaldamento. Questo apparecchio dimostra che sino da quel tempo fu rico-

(1) **Marsh James, chimico nell'arsenale di Woolwich ed assistente di Faraday nell'Accademia militare. Nacque nel 1790, morì nel 1846.**

Scoprì il metodo di riconoscere piccolissime quantità di arsenico facendolo sviluppare allo stato di AsH^3 mediante zinco ed acido solforico diluito. Il primo lavoro: ***Account of a method of separating smoll quantities of arsenic from substances***, ecc., fu pubblicato nel 1836 nel *New Edimb. phil. Journ.*, XXI; pubblicò poi altri due lavori sul modo di distinguere l'arsenico dall'antimonio (1839 e 1841).

nosciuta la necessità di scaldare un lungo tratto di tubo per scomporre completamente l'idrogeno arsenicale; non è dunque da raccomandarsi l'uso di una sola fiamma a gas, come pur troppo trovasi indicato in moltissimi autori anche moderni.

Nel maggior numero dei casi di Chimica analitica quando l'arsenico da ricercare non è in minima traccia, basta constatarne la presenza colla formazione delle macchie ed allora l'apparecchietto, secondo la figura 50, è il più semplice che possa

Fig. 49. — Apparecchio per la ricerca dell'arsenico.

Fig. 50. — Altro apparecchio per la ricerca dell'arsenico.

adoperarsi: una piccolissima boccia A con tubo caricatore e di sicurezza B, munita di un tubo C contenente cloruro di calcio secco o del cotone per trattenere le goccie di liquido trascinato meccanicamente, e terminato da un pezzo di tubo a punta.

Nella boccia si mette dello zinco puro in pezzetti e dell'acido solforico diluito (1 p. di acido conc. per 4-5 p. d'acqua), e perchè durante la reazione non si sviluppi troppo calore è bene tener raffreddata la boccia con acqua come nella figura 48. Nella reazione tra lo zinco e l'acido solforico si sviluppa del gas idrogeno; bisogna lasciare continuare la reazione per un certo tempo, circa 10 minuti, prima di accendere il gas idrogeno alla punta P, altrimenti, essendovi ancora dell'aria nella boccia A, questa coll'idrogeno forma un miscuglio esplosivo, e può avvenire la rottura dell'apparecchio con danno dell'operatore. La fiamma dell'idrogeno all'estremo del tubo deve essere piccola, invece di essere incolora è quasi sempre giallognola in causa del sodio contenuto nel vetro. Per operare esattamente la punta di vetro del tubo dovrebbe essere terminata con una piccola cannuccia di platino fatta con un pezzettino di sottilissima lamina di platino. Preparato così l'apparecchio si comincia a scaldare il tubo *c*, e per l'imbuto B si versa dentro la boccia un poco della soluzione arsenicale. Si nota subito l'allungamento della fiamma dell'idrogeno, la quale anche assume un colore azzurrognolo biancastro, e se l'arsenico non è in traccie si vedono anche fumi bianchi di anidride arseniosa: ciò sarebbe indizio d'una quantità relativamente enorme di arsenico. Continuando a scaldare il tubo si vedrà a poco a poco formarsi in *c'* un anellino nero di arsenico, ottenuto il quale si sposterà la fiamma in *c''* per ottenerne un secondo. Ma in ricerche analitiche è bene avere anche le macchie arsenicali, ed allora

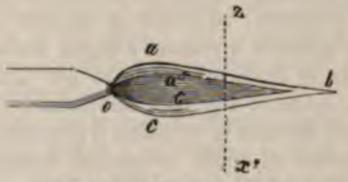


Fig. 51. — Fiamma arsenicale.

si cessa di scaldare, e con un pezzo di porcellana si taglia la fiamma nel mezzo, sulla porcellana si formano delle macchie. La formazione delle macchie si spiega nel modo seguente. La figura 51 rappresenta in grande la fiamma, che si compone di una parte interna oscura *a' c'*, non molto calda, di una parte esterna più calda, luminosa *ocba*. Nell'interno della fiamma l'idrogeno arsenicale resta decomposto in $As + H^3$, questi portandosi poi nella parte esterna bruciano dando anidride arseniosa ed acqua, ma se noi tagliamo la fiamma secondo *z z'* con un corpo freddo (pezzo di porcellana) su questo si deposita l'arsenico in forma di macchia precisamente come fa il carbone che si deposita sul vetro o porcellana quando un pezzo di questa si immerge in una fiamma carbonosa, e perchè la porcellana non si scaldi troppo, e l'arsenico su esso deposto non si volatilizzi, è necessario di tanto in tanto muovere il pezzo di porcellana in modo che si formino macchie in diversi punti di esso e anche adoperando diversi pezzi di porcellana. Sulle macchie come sull'anello o sugli anelli si faranno poi le reazioni per distinguere l'arsenico dall'antimonio.

I principali caratteri delle macchie e anelli arsenicali in confronto con quelli delle macchie e anelli antimoniali sono i seguenti:

1) *Aspetto*: — Le macchie arsenicali sono nerobrune, specialmente agli orli; quelle antimoniali hanno più splendore metallico. Così dicasi degli

anelli. Però trattandosi di macchie o anelli piccoli sarà difficile riconoscere la differenza (1).

2) *Volatilità*. — L'arsenico è più volatile dell'antimonio, quindi scaldando l'anello in corrente di gas idrogeno o di anidride carbonica, si potrà facilmente spostare da un punto all'altro del tubo. L'arsenico si volatilizza senza fondere, mentre l'antimonio prima fonde.

3) Le macchie o gli anelli arsenicali bagnati con soluzione d'ipoclorito di sodio si sciolgono facilmente dando anidride arseniosa:

$$As^2 + 3ClONa = As^2O^3 + 3NaCl.$$

La macchia o anello antimoniale persiste senza alterarsi e scompare solo dopo lungo tempo.

4) Trattando la macchia o l'anello a freddo con una goccia di acido nitrico si scioglie trasformandosi in acido arsenioso, e la soluzione trattata con nitrato d'argento ammoniacale dà un precipitato giallo di *arsenito d'argento;* se invece la macchia si scalda con acido nitrico e si evapora a bagno maria, lascia un residuo di acido arsenico, che con una goccia d'acqua e nitrato d'argento ammoniacale, dà precipitato rosso mattone di *arseniato triargentico*.

Le macchie od anelli antimoniali trattate nelle stesse condizioni dànno o anidride antimoniosa o tetrossido d'antimonio, ed in ogni caso col nitrato d'argento ammoniacale dànno, per riduzione, un imbrunimento.

5) Se si bagna la macchia con solfuro di ammonio e si evapora a b. m., si avrà un residuo *giallo* (solfuro d'arsenico) insolubile all'acido cloridrico a caldo nel caso dell'arsenico, e un residuo di color ranciato rosso (solfuro d'antimonio), solubile nell'acido cloridrico, nel caso dell'antimonio.

6) L'anello arsenicale scaldato con precauzione in corrente d'aria si ossida dando odore agliaceo e un sublimato bianco d'anidride arseniosa (V. fig. 38 a pag. 39). L'antimonio dà anch'esso un sublimato bianco, cristallino, ma non manda odore.

Antimonio: Sb. — L'antimonio è di un bianco argentino tendente all'azzurrognolo. L'acido cloridrico bollente non l'attacca, l'acido nitrico lo trasforma in tetrossido d'antimonio: Sb^2O^4, polvere bianca insolubile; l'acqua regia lo scioglie trasformandolo in tricloruro d'antimonio: $SbCl^3$. L'antimonio scaldato all'aria si ossida e dà un sublimato di Sb^2O^3 in aghi bianchi.

1) I sali d'antimonio (non il tartaro emetico) si scompongono coll'acqua dando un sale basico, bianco, cristallino:

$$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2HCl$$
$$4SbCl^3 + 5H^2O = Sb^4O^5Cl^2 = 10HCl$$

ed il precipitato si scioglie nell'acido tartarico formando il tartrato di antimonile solubile:

$$SbOCl + C^4H^6O^6 = C^4H^5(SbO)O^6 + HCl.$$

2) Le soluzioni antimoniose (tartaro emetico, tartrato d'antimonile, tricloruro d'antimonio, ecc.) dànno coll'acido solfidrico un precipitato ranciato di trisolfuro d'antimonio: Sb^2S^3, solubile nell'acido cloridrico concentrato e nel solfuro di ammonio, insolubile nel carbonato di ammonio. La soluzione nel solfuro ammonico (od altro solfuro alcalino) contiene solfoantimonito ammonico (*metasolfoantimonito*):

$$Sb^2S^3 + (NH^4)^2S = 2Sb(NH^4)S^2.$$

Le soluzioni antimoniche invece (antimoniati, acido antimonico, ecc.) dànno col solfidrico un precipitato ranciato di Sb^2S^5 insolubile nel carbonato di ammonio e solubile nel solfuro di ammonio dando del solfoantimoniato: $(NH^4)^3SbS^4$.

3) La reazione migliore è la seguente. Le soluzioni di qualunque composto d'antimonio (se non si ha la soluzione, si scioglie il composto nell'acido cloridrico) acidulate d'acido cloridrico e trattate con dello zinco, depositano una polvere nera di antimonio metallico:

$$2SbCl^3 + Zn^3 = Sb^2 + 3ZnCl^2.$$

Operando su una lastra di platino od in cassula di platino, l'antimonio, sotto forma di macchia nera si deposita sul platino; macchia che scompare coll'acido nitrico.

I composti d'antimonio dànno coll'idrogeno nascente dell'idrogeno antimoniato: SbH^3 che si comporta come l'idrogeno arsenicale; però le macchie d'antimonio non si sciolgono nell'ipoclorito di sodio.

4) Si noti che il tetrossido d'antimonio: Sb^2O^4 che si produce per l'azione dell'acido nitrico sull'antimonio (e quindi anche sulle cosidette macchie d'antimonio) riduce il nitrato d'argento.

5) Colla soda sul carbone ed alla fiamma riducente si ottiene antimonio metallico in forma di grani fragili e un anello bianco sul carbone, di ossido d'antimonio.

I caratteri differenziali fra le macchie arsenicali ed antimoniali furono già accennati precedentemente in *Arsenico*, pagg. 43 e 44.

Stagno. — Lo stagno è un metallo bianco lieve-

(1) Secondo le ricerche di Retgers (1893) l'anello bruno e le macchie dette arsenicali non sono costituiti da arsenico metallico ma bensì da arseniuro d'idrogeno solido, formatosi nel modo seguente:

$$2AsH^3 = 2H^2 + As^2H^2.$$

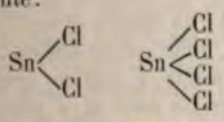
Le macchie o anelli arsenicali sono solubili nel joduro di metilene bollente, nello xilene bollente e nella potassa caustica, mentre l'arsenico metallico è insolubile in questi solventi.

mente azzurrognolo, splendente. Fonde a 235°. È molle, però se si scalda a 200° può polverizzarsi. All'aria non si altera. Scaldato all'aria sino a fusione si ossida trasformandosi in SnO^2.

Lo stagno forma due serie di composti: *stannosi* e *stannici*:

$SnCl^2$	cloruro stannoso	$SnCl^4$	cloruro stannico	
SnO	ossido »	SnO^2	ossido »	
SnS	solfuro »	SnS^2	solfuro »	ecc.

Nei primi funziona come bivalente e nei secondi come tetravalente:



Lo stagno si scioglie nell'acido cloridrico, specialmente a caldo, trasformandosi in cloruro stannoso:

$$Sn + 2HCl = SnCl^2 + H^2.$$

È attaccato vivamente dall'acido nitrico concentrato trasformandosi in *acido metastannico* che è una polvere bianca insolubile nell'acqua e in un eccesso di acido nitrico:

$$3Sn + 4HNO^3 + H^2O = 3H^2SnO^3 + 4NO.$$

L'acido metastannico calcinato si trasforma in anidride o biossido di stagno:

$$H^2SnO^3 = H^2O + SnO^2.$$

Anche l'acido nitrico mediocremente concentrato l'attacca vivamente, specialmente a caldo, dando l'acido metastannico bianco insolubile.

Se però si tratta lo stagno con acido nitrico molto diluito può sciogliersi trasformandosi in *nitrato stannoso* e una parte dell'acido nitrico è ridotto in ammoniaca:

$$4Sn + 10HNO^3 = 4Sn(NO^3)^2 + NH^4.NO^3 + 3H^2O.$$

L'acido solforico diluito l'attacca difficilmente. Coll'acqua regia si scioglie dando del cloruro stannico: $SnCl^4$ o una miscela di questo con cloruro stannoso.

Lo zinco precipita le soluzioni acide dei sali stannosi e stannici dando dello stagno metallico in forma di laminette grigie o in massa spugnosa. Se si fa questa esperienza in cassula di platino lo stagno non si deposita sul platino in forma di macchia nera, come invece avviene coi composti antimoniali (differenza dall'antimonio).

Sali stannosi. — Le loro soluzioni hanno reazione acida. Il tipo dei sali stannosi è il cloruro: $SnCl^2$. Sono incolori:

1) Coll'idrato potassico dànno un precipitato bianco di idrato stannoso:

$$SnCl^2 + 2KOH = Sn(OH)^2 + 2KCl$$

che si scioglie a freddo in un eccesso di reattivo ed a caldo annerisce dando l'ossido stannoso nero: SnO.

2) Coll'ammoniaca dànno precipitato bianco di idrato stannoso insolubile in eccesso di reattivo.

3) Coll'acido solfidrico danno un precipitato bruno nero di solfuro stannoso:

$$SnCl^2 + H^2S = SnS + 2HCl$$

che è solubile nell'acido cloridrico concentrato e non si scioglie nel monosolfuro di ammonio puro ma si scioglie nel solfuro di ammonio giallo che contiene dello solfo o meglio del bisolfuro di ammonio, trasformandosi in solfostannato di ammonio:

$$SnS + (NH^4)^2S^2 = Sn(NH^4)^2S^3.$$

Da questa soluzione alcalina gli acidi non riprecipitano il solfuro stannoso nero ma bensì il bisolfuro stannico giallo:

$$Sn(NH^4)^2S^3 + 2HCl = 2NH^4Cl + H^2S + SnS^2.$$

Il solfuro di ammonio precipita pure in nero le soluzioni dei sali stannosi.

4) I sali mercurici ossidano i sali stannosi e li trasformano in sali stannici nel tempo stesso che il sale mercurico rimane ridotto prima a sale mercuroso poi a mercurio metallico.

Ad esempio col cloruro mercurico dànno prima un precipitato bianco di calomelano il quale poi con l'eccesso di cloruro stannoso si riduce a mercurio che si deposita in forma di polvere o meglio di gocciolette grigio-nere:

$$SnCl^2 + 2HgCl^2 = SnCl^4 + Hg^2Cl^2$$
$$SnCl^2 + Hg^2Cl^2 = SnCl^4 + Hg^2.$$

Col nitrato mercuroso si avrà egualmente:

$$SnCl^2 + Hg^2(NO^3)^2 = Sn(NO^3)^2 + Hg^2Cl^2$$
$$SnCl^2 + Hg^2Cl^2 = SnCl^4 + Hg^2.$$

È una reazione molto sensibile.

Sali stannici. — Il tipo ne è il cloruro stannico: $SnCl^4$. Sono incolori, hanno reazione acida. I sali stannici si formano o direttamente dallo stagno (ad esempio coll'acqua regia) o per ossidazione dei sali stannosi come ad esempio trattando il cloruro stannoso con acido cloridrico e clorato di potassio.

Le soluzioni dei sali stannici dànno le reazioni seguenti:

1) Coll'idrato potassico o coll'ammoniaca dànno un precipitato bianco di *acido metastannico:*

$$SnCl^4 + 4KOH = H^2SnO^3 + H^2O + 4KCl$$

ed il precipitato è solubile in un eccesso di reattivo:

$$H^2SnO^3 + 2KOH = Na^2SnO^3 + 2H^2O.$$

Già per ebollizione della soluzione del cloruro stannico si precipita l'idrato bianco metastannico:

$$SnCl^4 + 3H^2O = H^2SnO^3 + 4HCl.$$

2) Coll'acido solfidrico dànno un precipitato giallo di solfuro stannico:

$$SnCl^4 + 2H^2S = SnS^2 + 4HCl$$

solubile nell'acido cloridrico concentrato (a differenza del solfuro di arsenico che non si scioglie) e solubile nel solfuro di ammonio, trasformandosi in solfostannato:

$$SnS^2 + (NH^4)^2S = (NH^4)^2SnS^3.$$

Dalla soluzione gialla di solfostannato l'acido cloridrico diluito riprecipita il bisolfuro di stagno:

$$(NH^4)^2SnS^3 + 2HCl = 2NH^4Cl + H^2S + SnS^2.$$

Il bisolfuro di stagno è insolubile nel carbonato di ammonio, il che lo distingue ancora dal solfuro d'arsenico.

3) Col cloruro mercurico non dànno precipitato. Rispetto ai composti ossigenati dello stagno è bene ricordare che quando il metallo è riscaldato all'aria formasi SnO^2 o *anidride stannica* la quale scaldata sino a fusione con gli idrati alcalini si trasforma in uno *stannato* solubile:

$$SnO^2 + 2KOH = H^2O + Na^2SnO^3.$$

Dalla soluzione di questo stannato con acido cloridrico si ha un precipitato bianco di *acido stannico:*

$$Na^2SnO^3 + 2HCl = 2NaCl + H^2SnO^3$$

che è facilmente solubile nell'acido cloridrico trasformandosi in tetracloruro:

$$H^2SnO^3 + 4HCl = SnCl^4 + 3H^2O.$$

Si noti inoltre che quando si attacca lo stagno coll'acido nitrico formasi una polvere bianca che ha la stessa composizione dell'acido stannico e che dicesi acido *metastannico:* H^2SnO^3 e questo è insolubile nell'acido cloridrico anche concentrato, però se dopo breve ebollizione con acido cloridrico concentrato si decanta l'acido cloridrico e si aggiunge dell'acqua si ottiene una soluzione di $SnCl^4$, che è però un poco opalescente.

Anche l'acido metastannico fuso cogli idrati alcalini si trasforma in *stannato solubile* dalla cui soluzione cogli acidi si precipita l'*acido stannico.*

Oro. Platino. — In questo gruppo entrano anche l'oro ed il platino.

L'*oro:* Au è un metallo giallo, inalterabile all'aria, molle, peso specifico 19,2-19,5; fonde verso 1250°.

L'oro è insolubile nell'acido cloridrico e nell'acido nitrico; si scioglie nell'acqua regia trasformandosi in *acido cloroaurico:* $AuHCl^4$ ossia: $HCl.AuCl^3$. Si scioglie nei liquidi che contengono cloro, bromo o jodo liberi.

L'oro forma sali aurosi e sali aurici. Il composto più comune è il *tricloruro o acido cloroaurico.*

Le soluzioni auriche neutre o acide dànno coll'acido solfidrico un precipitato bruno nero, costituito pare da solfuro d'oro mescolato con oro metallico e con solfo; il precipitato è insolubile nell'acido nitrico e nell'acido cloridrico, ma è solubile nell'acqua regia. È solubile nel solfuro di ammonio, specialmente a caldo.

Col solfato ferroso i sali d'oro si riducono e precipita l'oro metallico in polvere finissima bruna; il liquido che tiene il precipitato in sospensione pare azzurro nerastro per trasparenza; il precipitato disseccato e sfregato con lama di coltello assume aspetto metallico.

La soluzione di acido ossalico a caldo riduce i sali aurici come il solfato ferroso.

Il *platino:* Pt è un metallo grigio d'acciaio chiaro, brillante, duro, difficilmente fusibile; all'aria anche al rosso non si ossida. Il platino spugnoso (spugna di platino) è grigio nero ed il platino precipitato (nero di platino) è in polvere fina, nera. Il platino non è intaccato dall'acido cloridrico nè dall'acido nitrico, nè dall'acido solforico; è sciolto dall'acqua regia dando il cloruro platinico o acido cloroplatinico: $2HCl.PtCl^4 + 6H^2O$, che è solubile nell'acqua con colore giallo o ranciato o rosso, secondo che è poco o molto concentrato. I composti di platino per l'azione del calore si decompongono dando del platino metallico.

Le soluzioni del cloruro di platino sono lentamente precipitate dall'acido solfidrico a freddo e più rapidamente a caldo; il solfuro: PtS^2, precipitato a freddo è solubile nell'acido nitrico bollente, ma quello precipitato a caldo non si scioglie. Il solfuro di platino si scioglie nel solfuro di ammonio specialmente se giallo, ma la soluzione completa è sempre difficile.

Le soluzioni di cloruro platinico dànno col cloruro di ammonio o col cloruro di potassio un precipitato giallo di *cloroplatinato di ammonio* o di *potassio* (V. *Potassio* e *Ammonio*).

Il solfato ferroso non riduce nè precipita le soluzioni di cloruro platinico. Se si ha una mescolanza di cloruri, di oro e di platino, si può trattare con cloruro di ammonio, poi evaporare a secco, trattare con alcol assoluto che scioglie il cloroaurato di ammonio e lascia indisciolto il cloroplatinato di ammonio. La soluzione alcolica diluita con acqua e trattata con solfato ferroso darà l'oro metallico; il cloroplatinato di ammonio calcinato darà il platino metallico.

2° Sottogruppo.

Sali mercurici. Piombo. Bismuto. Rame. Cadmio.

I solfuri di questi metalli: HgS, PbS, Bi^2S^3, CuS e CdS, sono insolubili nel solfuro di ammonio; il solfuro mercurico è insolubile nell'acido nitrico, solubile nell'acqua regia; i solfuri: PbS, Bi^2S^3, CuS e CdS sono solubili nell'acido nitrico e la soluzione contiene i nitrati di piombo, bismuto, rame e cadmio.

Sali mercurici. — 1) Coll'idrato di potassio dànno un precipitato giallo di ossido mercurico:

$$HgCl^2 + 2KOH = HgO + 2KCl + H^2O$$

insolubile in un eccesso di reattivo.

2) Coll'ammoniaca dànno un precipitato bianco di un *composto ammoniomercurico;* ad esempio col cloruro mercurico si ha:

$$HgCl^2 + 2NH^3 = \underbrace{NH^2HgCl}_{\text{Cloruro di mercurammonio.}} + NH^4Cl$$

3) Coll'acido solfidrico dànno un precipitato prima bianco, perchè si forma un doppio sale (ad esempio: $2HgS, HgCl^2$ o forse del cloruro mercuroso: Hg^2Cl^2), che passa poi con eccesso di solfidrico, gradatamente al giallo, bruno e nero per formazione di solfuro mercurico HgS:

$$2HgS, HgCl^2 + H^2S = 2HCl + 3HgS.$$

Il solfuro mercurico è nero, insolubile nel solfuro di ammonio, insolubile negli acidi, solubile nell'acqua regia trasformandosi in bicloruro:

$$HgS + Cl^2 = HgCl^2 + S.$$

4) L'acido cloridrico non precipita i sali mercurici.

5) Col cloruro stannoso dànno prima un precipitato bianco di cloruro mercuroso che, con un eccesso di reattivo, diventa grigio nero per riduzione di mercurio metallico; ad esempio (V. anche *Stagno*):

$$2Hg(NO^3)^2 + SnCl^2 = Hg^2Cl^2 + Sn(NO^3)^4$$
$$Hg^2Cl^2 + SnCl^2 = Hg^2 + SnCl^4.$$

6) Colla lamina di rame si comportano come i sali mercurosi.

7) Col joduro di potassio dànno un precipitato rosso di joduro mercurico:

$$HgCl^2 + 2KJ = HgJ^2 + 2KCl.$$

Il precipitato è solubile in un eccesso di joduro di potassio:

$$HgJ^2 + 2KJ = \underbrace{HgJ^2.2KJ}_{\text{Jodoidrargirato di mercurio.}}$$

Se in questa soluzione si mette un eccesso di soluzione di idrato di potassio ottiensi ciò che dicesi il *reattivo di Nessler* per la ricerca dell'ammoniaca.

8) Una reazione sensibile per svelare i sali mercurici è quella che si ha aggiungendo ad una goccia di liquido del solfocianato di ammonio e del nitrato di cobalto; secondo la diluzione del liquido si ha subito, oppure dopo un certo tempo, dei bei cristalli azzurri di solfocianato cobaltoso mercurico:

$$Co(SCN)^2.Hg(SCN)^2$$

rappresentati dalla figura 52.

Piombo. — (V. pagg. 38-39).

Bismuto. — Il bismuto è un metallo fragile rossiccio che calcinato all'aria si ossida; si scioglie difficilmente nell'acido cloridrico; l'acido nitrico lo scioglie prontamente con sviluppo di vapori rossi e formazione di nitrato neutro: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$.

L'acido solforico concentrato l'intacca a caldo dando solfato di bismuto: $Bi^2(SO^4)^3$. È solubile nell'acqua regia trasformandosi in cloruro di bismuto: $BiCl^3$.

La maggior parte dei sali di bismuto sono incolori e le loro soluzioni arrossano il tornasole.

Fig. 52. — Tiocianato cobaltoso mercurico.

Il bismuto forma dei sali normali o neutri in cui entra come metallo trivalente:

$BiPO^4$ fosfato neutro;
$BiAsO^4$ arseniato neutro;
$Bi(NO^3)^3$ nitrato neutro.

Forma anche dei sali basici come, ad esempio, per decomposizione del nitrato con acqua si ha:

$$\alpha)\ Bi(NO^3)^3 + H^2O = \underbrace{Bi\begin{cases}ONO^2\\ONO^2\\OH\end{cases}}_{\text{Nitrato }^1/_3\text{ basico di bismuto.}} + HNO^3$$

$$\beta)\ Bi(NO^3)^3 + 2H^2O = \underbrace{Bi\begin{cases}ONO^2\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Nitrato }^2/_3\text{ basico di bismuto.}} + 2HNO^3$$

Si ammette che i sali basici contengano il bismuto sotto forma di *bismutile:* $(BiO)'$:

$BiO.NO^3$ nitrato basico;
$(BiO)^2SO^4$ solfato basico.

1) I sali neutri di bismuto sono decomposti dall'acqua e si precipita un sale basico insolubile. Ad esempio dal nitrato neutro si ha il nitrato basico (V. sopra); dal cloruro si ha l'ossicloruro:

$$BiCl^3 + H^2O = BiOCl + 2HCl$$

il quale precipitato bianco non si scioglie nell'acido tartarico (differenza dall'antimonio). Un eccesso di acido nitrico o di acido cloridrico ridiscioglie il sale basico.

I sali di bismuto scaldati al cannello con soda sul carbone dànno un globulo metallico, fragile, di bismuto:

$$2BiNO^4 + Na^2CO^3 + C^2 =$$
$$= Bi^2 + 2NaNO^3 + 2CO^2 + CO.$$

2) Colla potassa, od anche coll'ammoniaca, le soluzioni dei sali di bismuto dànno un precipitato bianco

di idrato di bismuto: $Bi(HO)^3$, insolubile in un eccesso di reattivo. L'idrato di bismuto calcinato dà l'ossido Bi^2O^3 giallo. Trattando l'idrato di bismuto con eccesso d'alcali e cloruro stannoso annerisce, perchè l'ossido di bismuto si riduce dando l'ossidulo Bi^2O^2.

3) Coll'acido solfidrico e col solfuro di ammonio dànno un precipitato bruno nero di solfuro di bismuto: Bi^2S^3, insolubile negli acidi diluiti e nel solfuro di ammonio, solubile nell'acido nitrico bollente.

4) Col joduro di potassio i sali solubili di bismuto dànno un precipitato bruno di joduro di bismuto: BiJ^3 solubile in eccesso di reattivo.

Rame. — Il rame è un metallo di color rosso, splendente; malleabile e duttile. Riscaldato all'aria si ossida trasformandosi in ossido rameico: CuO.

All'aria umida e in presenza dell'anidride carbonica dell'aria si ricopre di una patina verde di carbonato basico di rame.

L'acido cloridrico e l'acido solforico, diluiti, non attaccano il rame; l'acido solforico concentrato e a caldo lo trasforma in solfato con sviluppo di anidride solforosa:

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O.$$

L'acido nitrico già a freddo lo scioglie trasformandolo rapidamente in nitrato di rame con sviluppo di biossido d'azoto:

$$3Cu + 8HNO^3 = 3Cu(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO.$$

Il rame è un metallo bivalente che forma due serie di composti *rameosi* e *rameici*:

Cu^2O ossido rameoso	CuO ossido rameico
Cu^2Cl^2 cloruro »	$CuCl^2$ cloruro » ecc.

I composti rameosi sono tutti insolubili nell'acqua: l'ossido rameoso: Cu^2O è rosso, l'idrato: $Cu^2(OH)^2$ è giallo; il cloruro: Cu^2Cl^2, joduro: Cu^2J^2, cianuro: $Cu^2(CN)^2$ e solfocianuro: $Cu^2(CNS)^2$ sono incolori.

I composti rameici sono i più stabili e tutti i più ordinari composti di rame sono rameici. I sali rameosi invece, che corrispondono ai sali mercurosi, sono meno stabili, all'aria si ossidano ed hanno tendenza a trasformarsi in composti rameici.

In ciò che segue non consideriamo che le reazioni dei sali rameici.

I sali rameici sono di colore azzurro o verde; molti sono solubili nell'acqua e se non si sciolgono nell'acqua (carbonato, fosfato, ossido, ecc.) si sciolgono negli acidi.

Dànno le reazioni seguenti:

1) Se in una soluzione acquosa di un sale di rame, e meglio se acidulata, si immerge un ago ben terso d'acciaio, questo si ricopre di rame metallico, rosso:

$$CuSO^4 + Fe = FeSO^4 + Cu.$$

Egualmente si comporta lo zinco. Se si mettono alcune goccie della soluzione rameica lievemente acidulata su una lamina di platino o in una cassulina di platino e si mettono nella soluzione alcuni pezzetti di zinco o si agita con una lamina di zinco, toccando il platino, il rame si deposita in forma di macchia rossa sul platino.

È una reazione sensibile e caratteristica.

2) I sali di rame scaldati alla fiamma di riduzione sul carbone colla soda dànno un globulo di rame metallico, rosso. I sali di rame colorano in verde la perla di sal di fosforo nella fiamma di ossidazione e la colorano in rosso (formandosi Cu^2O e Cu) nella fiamma di riduzione. La riduzione avviene meglio se si scalda la perla con un poco di stagno.

Le soluzioni dei sali di rame si comportano come segue coi reattivi precipitanti:

3) Coll'idrato di potassio dànno un precipitato azzurro verde di idrato rameico:

$$CuSO^4 + 2KOH = Cu(OH)^2 + K^2SO^4$$

il quale, fatto bollire con eccesso di potassa, diventa nero trasformandosi in $(CuO)^3.H^2O$:

$$3Cu(OH)^2 = (CuO)^3.H^2O + 2H^2O.$$

Si noti che la presenza nel liquido rameico di acidi organici poliossidrilici quali l'acido tartarico, impedisce la precipitazione dell'idrato di rame colla potassa e si ha un liquido intensamente colorato in azzurro (liquido di Fehling).

4) Con poca ammoniaca dànno un precipitato azzurro verdastro di un sale basico di rame, il quale prontamente si scioglie con lieve eccesso di ammoniaca dando un liquido di colore azzurro intenso essendosi formato un sale di cuprammonio. Ad esempio, col solfato di rame si forma il *solfato di cuprammonio* o *cuprammoniacale:*

$$CuSO^4.4NH^3 + H^2O.$$

È una reazione bella, sensibile e caratteristica. Si noti poi che per aggiunta di cianuro potassico il liquido azzurro si scolora formandosi un doppio cianuro di potassio e di rame: $Cu(CN)^2.2KCN$ e da questa soluzione il rame non è più precipitato dall'acido solfidrico; ciò lo distingue dal cadmio che nelle stesse condizioni dà precipitato giallo di solfuro di cadmio.

5) Coll'acido solfidrico e col solfuro di ammonio tanto in soluzione neutra, quanto acida o alcalina, dànno un precipitato nero di solfuro di rame: CuS, insolubile nell'acido solforico, diluito.

Col solfato di rame, ad esempio, si ha:

$$CuSO^4 + H^2S = CuS + H^2SO^4.$$

Questo solfuro è alquanto solubile nel solfuro di ammonio. Trattato con acido nitrico si ossida e si scioglie con sviluppo di biossido di azoto:

$$3CuS + 8HNO^3 = 3Cu(NO^3)^2 + S^3 + 4H^2O + 2NO.$$

6) Col ferrocianuro di rame dànno un precipitato rosso bruno di *ferrocianuro di rame:*

$$2CuSO^4 + FeCy^6K^4 = FeCy^6Cu^2 + 2K^2SO^4.$$

È una reazione caratteristica e più sensibile che quella coll'ammoniaca. È utile che il liquido sia lievemente acidulato.

7) I sali rameici sono ridotti a sali rameosi da molti agenti riduttori. Per esempio se si tratta un sale rameico con soluzione di acido solforoso, poi con joduro di potassio, tutto il rame è precipitato allo stato di joduro rameoso:

$$2CuSO^4 + 2KJ + SO^2 + 2H^2O =$$
$$= Cu^2J^2 + 2KHSO^4 + H^2SO^4.$$

Se nelle stesse condizioni si aggiunge del solfocianato di potassio precipitasi del *solfocianato rameoso:* $Cu^2(CNS)^2$, bianco.

8) Se ad un sale di rame si aggiunge una soluzione di glucosio, poi un eccesso di potassa e si scalda, precipitasi l'idrato rameoso giallo: $Cu^2(OH)^2$ o l'ossido rameoso: Cu^2O, rosso.

Cadmio. — Il cadmio è un metallo a struttura cristallina come lo zinco, ed è bianco come lo stagno; fonde a 315° e bolle a 860°. Scaldato all'aria brucia trasformandosi in ossido:

$$Cd + O = CdO.$$

Si scioglie facilmente negli acidi cloridrico, solforico, nitrico, ed acetico:

$$Cd + H^2SO^4 = CdSO^4 + H^2.$$

I sali di cadmio sono generalmente incolori e solubili; le soluzioni hanno reazione acida. Scaldati sul carbone colla soda si riducono facilmente dando del cadmio metallico che poi scaldato all'aria di nuovo si ossida.

Immergendo in una soluzione di un sale di cadmio una lamina di zinco il cadmio si precipita:

$$CdSO^4 + Zn = ZnSO^4 + Cd.$$

Le soluzioni dei sali di cadmio dànno le reazioni seguenti:

1) Coll'idrato di potassio dànno un precipitato bianco di idrato di cadmio $Cd(OH)^2$ insolubile in un eccesso di reattivo.

2) Coll'ammoniaca dànno un precipitato bianco di $Cd(OH)^2$ che si scioglie in un eccesso di reattivo. In presenza di sali ammoniacali la precipitazione non ha luogo.

Coi carbonati alcalini (di K, Na e ammonio) dànno un precipitato bianco di carbonato basico di cadmio. Però in presenza di ammoniaca il carbonato di ammonio non dà precipitato.

Gruppo III.

Alluminio. Ferro. Cromo.

Le soluzioni di questi metalli non precipitano coll'acido cloridrico nè col gas solfidrico, ma precipitano coll'ammoniaca allo stato di idrato: $Al(OH)^3$, $Fe(OH)^3$ e $Cr(OH)^3$.

Con il solfuro di ammonio precipitano: due allo stato di idrato (alluminio e cromo) e uno allo stato di solfuro (ferro).

Alluminio. — L'alluminio è un metallo bianco, splendente, argenteo, leggiero (peso specifico 2,65), solubile negli acidi cloridrico e solforico diluiti; è solubile nella potassa caustica con sviluppo di idrogeno:

$$Al + KOH + H^2O = AlOOK + H^3.$$

L'alluminio a temperatura ordinaria non si ossida all'aria, ma scaldato brucia con luce vivissima; decompone l'acqua verso 100° formando idrato di alluminio; non si scioglie nell'acido nitrico diluito.

I sali di alluminio sono generalmente incolori, non volatili, molti sono solubili nell'acqua, altri insolubili. I sali solubili hanno reazione acida e sapore stittico astringente, scaldati al rosso si decompongono con sviluppo di SO^3 o di SO^2; il cloruro è volatile. Eccetto alcuni minerali di alluminio gli altri composti insolubili dell'alluminio si sciolgono nell'acido cloridrico.

L'idrato di alluminio: $Al(OH)^3$ calcinato si trasforma in allumina od ossido di alluminio: Al^2O^3, che nelle condizioni ordinarie non si può volatilizzare; quando è stata calcinata si scioglie difficilmente nell'acido cloridrico.

Le soluzioni dei sali d'alluminio dànno le seguenti reazioni:

1) Coll'ammoniaca dànno un precipitato bianco, gelatinoso, di idrato d'alluminio poco solubile in eccesso di reattivo:

$$Al^2(SO^4)^3 + 6NH^4.OH = 2Al(OH)^3 + 3(NH^4)^2SO^4.$$

Questo precipitato, se si raccoglie e si lava con acqua, si dimostra solubile negli acidi e nella potassa, e calcinato si trasforma in allumina anidra:

$$2Al(OH)^3 = 3H^2O + Al^2O^3;$$

l'allumina calcinata non è più solubile negli acidi, però se si fonde con bisolfato di potassio si trasforma in solfato d'alluminio solubile. L'allumina anidra bagnata con nitrato di cobalto e poi calcinata di nuovo dà una massa insolubile, azzurra, detta *azzurro di Thénard* od *oltremare di cobalto.*

2) Colla potassa o soda dànno un precipitato bianco, gelatinoso, d'*idrato d'alluminio:*

$$AlCl^3 + 3KOH = Al(OH)^3 + 3KCl$$

che si scioglie in eccesso di reattivo dando un *alluminato alcalino solubile:*

$$Al(OH)^3 + 3KOH = Al(OK)^3 + 3H^2O$$

o più probabilmente:

$$Al(OH)^3 + KOH = Al\begin{cases}O\\OK\end{cases} + 2H^2O.$$

Aggiungendo alla soluzione alcalina del cloruro di ammonio si ottiene precipitato bianco perchè si

LANE LIBRARY

riprecipita l'idrato di alluminio, specialmente se si scalda:

$$AlO^2Na + NH^4Cl + H^2O = Al(OH)^3 + NaCl + NH^3.$$

La presenza di quantità notevoli di acido tartarico, di acido citrico e di alcuni altri acidi organici, impedisce la precipitazione dell'idrato d'alluminio mediante gli idrati alcalini, l'ammoniaca ed i carbonati alcalini.

3) Le soluzioni di sali d'alluminio trattate con solfuro di ammonio dànno un precipitato di idrato d'alluminio e non di solfuro d'alluminio; il solfuro d'alluminio per via umida non si forma.

Anche i carbonati alcalini dànno precipitato bianco di idrato d'alluminio.

4) Col fosfato di sodio dànno un precipitato bianco, gelatinoso, che somiglia all'idrato d'alluminio, solubile nella potassa caustica e poco nell'ammoniaca, e costituito da *fosfato d'alluminio:*

$$Al^2(SO^4)^3 + 2Na^2HPO^4 =$$
$$= 2AlPO^4 + 2HNaSO^4 + Na^2SO^4.$$

Il fosfato d'alluminio si comporta al cannello sul carbone col nitrato di cobalto, come l'allumina.

5) I composti d'alluminio scaldati sul carbone col cannello forniscono una massa bianca infusibile che, dopo raffreddamento, bagnata col nitrato di cobalto e di nuovo riscaldata si comporta come l'allumina (V. sopra).

Si noterà che alcuni composti d'alluminio, come ad esempio l'allume, scaldati perdono la loro acqua di cristallizzazione e si rigonfiano.

Ferro. — Il ferro è un metallo di color grigio che all'aria si ossida facilmente; è solubile facilmente negli acidi cloridrico e solforico, anche se diluiti e a freddo trasformandosi in un sale ferroso, cloruro $FeCl^2$ o solfato $FeSO^4$; è attaccato dall'acido nitrico trasformandosi in sale ferrico. È attaccato da quasi tutti gli acidi minerali e organici trasformandosi in un sale ferroso.

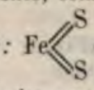
All'aria, specialmente se umida, si ossida ricoprendosi di uno strato d'una sostanza rossastra detta *ruggine;* la formazione della ruggine è favorita dalla presenza contemporanea nell'aria, dell'ossigeno, dell'acqua e dell'anidride carbonica. In queste condizioni il ferro decompone l'acqua:

$$2Fe + 6H^2O = 2Fe(OH)^3 + 3H^2.$$

L'idrogeno nascente può ridurre in parte l'ossido prodotto ma può anche unirsi coll'azoto dell'aria e formare dell'ammoniaca; ed infatti la ruggine contiene sempre dell'ammoniaca.

Il ferro è un metallo che funziona principalmente come bivalente e trivalente formando due serie di composti: al *minimo* e al *massimo*, cioè *sali ferrosi* e *sali ferrici;* nei primi funziona come bivalente e nei secondi come trivalente; esempi di:

Composti ferrosi	Composti ferrici
$FeCl^2$ cloruro ferroso	$FeCl^3$ cloruro ferrico
$FeSO^4$ solfato »	$Fe^2(SO^4)^3$ solfato ferrico
FeO ossido »	Fe^2O^3 sesquiossido »
$Fe(OH)^2$ idrato »	$Fe(OH)^3$ idrato »

Il ferro in altri composti però funziona come tetravalente, come ad esempio nel *solfuro ferrico* o *pirite:*  ed in altri anche come essavalente, come ad esempio nell'*anidride ferrica:* FeO^3 a cui corrisponde l'*acido ferrico:* H^2FeO^4 che si avvicina ai composti simili del cromo e del manganese. Sono dunque quattro serie di composti di ferro.

I sali ferrosi diconsi anche *composti* o *sali di ossidulo* e i sali ferrici diconsi *sali* o *composti di ossido.*

I composti ferrici sono i più stabili; per riduzione possono essere trasformati in sali ferrosi e questi, per ossidazione, e molto facilmente, si trasformano in sali ferrici. All'aria i composti ferrosi si ossidano.

Reazioni dei sali ferrosi. — I sali ferrosi sono cristallizzati, di color verde o verde azzurro; le soluzioni sono di color verde azzurro. Tendono ad ossidarsi per trasformarsi in sali ferrici, di color giallo rossastro.

Le soluzioni dei sali ferrosi dànno le reazioni seguenti:

1) Colla potassa caustica o coll'ammoniaca dànno un precipitato bianco verdastro di *idrato ferroso* $Fe(OH)^2$:

$$FeCl^2 + 2KOH = 2KCl + Fe(OH)^2$$

che rapidamente all'aria si ossida, inverdisce, diventa nerastro, poi rosso mattone, trasformandosi in idrato ferrico.

In presenza di acido tartarico l'ammoniaca non dà precipitato; in presenza di sali ammoniacali (cloruro di ammonio) l'ammoniaca precipita solo parzialmente i sali ferrosi, o non li precipita affatto.

2) I sali ferrosi non precipitano coll'acido solfidrico. Col solfuro di ammonio dànno un precipitato nero di FeS, insolubile in un eccesso di solfuro di ammonio, solubile nell'acido cloridrico e nell'acido solforico.

3) Col ferricianuro di potassio dànno un precipitato azzurro di ferricianuro ferroso, detto *bleu di Turnbull:*

$$3FeCl^2 + 2FeCy^6K^3 = (FeCy^6)^2Fe^3 + 6KCl.$$

Col ferrocianuro di potassio dànno un precipitato quasi bianco che diventa rapidamente azzurro.

4) Col solfocianato di potassio non si colorano.

I sali ferrosi scaldati in soluzione con acido nitrico sviluppano vapori rossi, si colorano e si trasformano in sali ferrici. Ad esempio, dal cloruro ferroso otteniamo il cloruro ferrico:

$$3FeCl^2 + HNO^3 + 3HCl = 3FeCl^3 + NO + 2H^2O.$$

Lo stesso avviene se invece dell'acido nitrico si mette un poco di clorato potassico, ma in questo caso non si ha sviluppo di vapori rossi.

Sali ferrici. — I sali ferrici si formano ossidando i sali ferrosi o sciogliendo l'ossido o l'idrato ferrico negli acidi. I sali ferrici sono gialli o di color rosso bruno; così pure le loro soluzioni.

Cogli agenti riduttori si trasformano in sali ferrosi, come ad esempio con l'acido solfidrico o con zinco ed acido cloridrico:

$$2FeCl^3 + Zn + 2HCl = 2FeCl^2 + ZnCl^2 + 2HCl.$$

Le loro soluzioni dànno le reazioni seguenti:

1) Colla potassa caustica o coll'ammoniaca dànno un precipitato rosso bruno di idrato ferrico:

$$FeCl^3 + 3KOH = Fe(OH)^3 + 3KCl$$

insolubile in eccesso di reattivo e nei sali ammoniacali, solubile negli acidi.

Anche coi carbonati alcalini si ha un precipitato di idrato ferrico, con sviluppo di anidride carbonica.

Anche il carbonato di bario precipita già a freddo dai sali ferrici l'idrato ferrico.

Se il liquido contiene dei tartrati o dei citrati non precipita cogli alcali caustici; gli acidi tartarico, citrico e altri acidi organici impediscono la precipitazione dei sali ferrici cogli alcali perchè formano dei sali doppi solubili.

2) Col solfuro di ammonio dànno un precipitato nero di solfuro di ferro misto a solfo, che si produce prima, per riduzione del sale ferrico in ferroso:

$$2FeCl^3 + (NH^4)^2S = 2FeCl^2 + S + 2NH^4Cl.$$
$$FeCl^2 + (NH^4)^2S = FeS + 2NH^4Cl.$$

Coll'acido solfidrico non dànno un precipitato di solfuro ma si riducono a sali ferrosi e nel tempo stesso il liquido si fa lattiginoso per deposito di solfo:

$$2FeCl^3 + H^2S = 2FeCl^2 + S + 2HCl.$$

3) Col ferrocianuro di potassio dànno precipitato azzurro di *bleu di Prussia:*

$$4FeCl^3 + 3FeCy^6K^4 = (FeCy^6)^3Fe^4 + 12KCl.$$

Il precipitato azzurro è insolubile negli acidi, ma cogli alcali si scompone dando idrato ferrico; riacidulando il liquido si forma di nuovo il bleu di Prussia.

Col ferricianuro di potassio non dànno precipitato ma il liquido si colora in bruno o rosso bruno.

4) Col solfocianato di potassio dànno una magnifica colorazione rossa dovuta alla formazione di solfocianato ferrico:

$$FeCl^3 + 3KSCN = Fe(SCN)^3 + 3KCl.$$

La reazione avviene anche se in soluzione molto diluita. Il liquido deve essere acido e meglio acido per acido cloridrico, a differenza degli acetati che col cloruro ferrico si colorano in rosso, ma il colore scompare per l'azione dell'acido cloridrico.

5) Colla soluzione di acido tannico o colla tintura di noce di galla i sali ferrici dànno una colorazione azzurra intensa che sembra nera.

Cromo. — Il cromo è un elemento che funziona come bivalente, trivalente ed esavalente. Forma dei composti che funzionano da base (*sali di cromo*) e dei composti che funzionano da acidi (*cromati* e *bicromati*).

Tutti i composti di cromo sono colorati e da ciò il nome di cromo da χρῶμα, *colore*.

Tutti i composti di cromo nella perla del borace o del sal di fosforo danno tanto nella fiamma di ossidazione quanto in quella di riduzione una bella colorazione verde.

Sali di cromo. — Si conoscono sali cromosi (es.: $CrCl^2$) e sali cromici (es.: $CrCl^3$). Non ci occuperemo che dei sali cromici.

I sali cromici sono di colore violetto, azzurro o verde; in soluzione sono di color violetto-verde. Le soluzioni violette passano facilmente al verde; l'*allume di cromo:* $CrK(SO^4)^2 + 12H^2O$ ad esempio si scioglie nell'acqua a freddo con colore violetto ma se si scalda la soluzione diventa verde per ritornare poi lentamente ancora violetta a temperatura ordinaria.

Le soluzioni dei sali cromici danno le reazioni seguenti:

1) Trattate con potassa caustica danno un precipitato verde grigiastro di *idrato cromico:*

$$CrCl^3 + 3KOH = Cr(OH)^3 + 3KCl.$$

Il precipitato è solubile in un eccesso di potassa caustica a freddo con color verde smeraldo, ma se si fa bollire il liquido l'idrato di cromo si riprecipita ed il liquido si decolora affatto.

2) Anche l'ammoniaca precipita l'idrato cromico che si scioglie in piccola parte in un eccesso di reattivo con color rosso rubino e poi si riprecipita completamente quando si scalda con eccesso di alcali.

3) Il solfuro di ammonio dà anch'esso un precipitato verde di idrato di cromo e si sviluppa acido solforico:

$$2CrCl^3 + 3(NH^4)^2S + H^2O =$$
$$= 2Cr(OH)^3 + 3H^2S + 6NH^4Cl.$$

4) Le soluzioni dei sali di cromo fatte bollire con acetato di sodio non precipitano (differenza dai sali ferrici e di alluminio); se il sale cromico non è solo ma trovasi in soluzione in presenza di grande quantità di sali ferrici allora insieme all'acetato basico di ferro o di alluminio precipitasi anche il cromo allo stato di acetato basico e più come idrossido.

5) L'idrato di cromo comunque precipitato, quando si calcina trasformasi in ossido verde di cromo:

$$2Cr(OH)^3 = 3H^2O + Cr^2O^3.$$

Il quale ossido se è stato molto calcinato non è più solubile negli acidi. In questo caso come per

tutti i sali di cromo fondendo la sostanza in capsula di platino con carbonato di sodio e nitro si ha una massa gialla di cromato alcalino la quale sciolta in acqua dà una soluzione gialla che precipita in giallo coll'acetato di piombo (*cromato di piombo*). È questa una buona reazione per tutti i sali di cromo.

CROMATI E BICROMATI. — Il cromo forma l'acido cromico anidro CrO^3 al quale corrispondono i cromati K^2CrO^4 la cui soluzione ha colore giallo. [illegible] ossido di cromo ed [illegible] di potassio

$$Cr^2O^3 + 3KNO^3 + 2K^2CO^3 = 2K^2CrO^4 + 3KNO^2 + 2CO^2.$$

[illegible] un cromato neutro [illegible] precipitato giallo di [illegible]

[illegible] cromato neutro con [illegible] colore giallo passa al ranciato o [illegible] un *bicromato o pirocromato*.

$$2K^2CrO^4 + 2HCl = K^2Cr^2O^7 + 2KCl + H^2O$$

[illegible] del bicromato trattata poi [illegible] passa di nuovo il giallo perchè [illegible]

$$K^2Cr^2O^7 + 2KOH = 2K^2CrO^4 + H^2O.$$

Le soluzioni [illegible] sono gialle, quelle dei [illegible] con molte soluzioni me- [illegible] ranciati o rosse.

Col cloruro di bario danno un precipitato giallo di [illegible]

$$K^2CrO^4 + BaCl^2 = BaCrO^4 + 2KCl$$

[illegible] solo la metà del cromo è precipitata

$$K^2Cr^2O^7 + BaCl^2 + H^2O = BaCrO^4 + H^2CrO^4 + 2KCl.$$

Coll'acetato di piombo danno un precipitato giallo di cromato di piombo insolubile nell'acqua e negli acidi

$$K^2CrO^4 + Pb(C^2H^3O^2)^2 = PbCrO^4 + 2C^2H^3KO^2;$$

solubile però negli alcali con formazione di cromato [illegible] e piombato di sodio.

Col nitrato d'argento danno un precipitato rosso bruno di cromato d'argento

$$K^2CrO^4 + 2AgNO^3 = Ag^2CrO^4 + 2KNO^3$$

$$K^2Cr^2O^7 + 2AgNO^3 + H^2O = Ag^2CrO^4 + H^2CrO^4 + 2KNO^3.$$

Una buona reazione che vale a riconoscere tanto l'acido cromico come un cromato o un bicromato è la seguente: la soluzione assai diluita acidulata con acido solforico, poi trattata con poca *acqua ossigenata* si colora in azzurro intenso; dibattendo il liquido con etere, questo si colora in azzurro cupo. Pare che in questo caso si formi un acido percromico: $HCrO^4$.

Tanto i cromati quanto i bicromati quando sono trattati cogli agenti riduttori si trasformano in ossido cromico o in un sale cromico. Interessanti per l'analisi sono da ricordare i casi seguenti:

Quando in soluzione acida si tratta un cromato o bicromato con acido solfidrico, si forma un sale verde o cloruro di cromo.

$$K^2Cr^2O^7 + 10HCl + 3H^2S = 2CrCl^3 + 2KCl + 8H^2O + S^3$$

Si precipita dunque dello zolfo ed il liquido non contiene più cromato ma del cloruro cromico verde; applicando il metodo generale di analisi troveremo quindi cromo nel gruppo del ferro e dell'alluminio e sarà precipitato dal solfuro di ammonio allo stato di idrato di cromo verde.

Anche il solfuro di ammonio riduce i cromati e fornisce dell'idrato di cromo con precipitazione di solfo.

L'acido solforoso riduce i cromati con formazione di solfato di cromo:

$$K^2Cr^2O^7 + 3H^2SO^3 + 2HCl = Cr^2(SO^4)^3 + 2KCl + 4H^2O$$

Già l'acido cloridrico solo per ebullizione coi cromati dà cloruro cromico e sviluppa cloro:

$$K^2Cr^2O^7 + 14HCl = 2CrCl^3 + 2KCl + 7H^2O + 3Cl^2$$

e se si tratta un cromato con alcool in presenza di acido cloridrico o di acido solforico si ha colorazione verde e sviluppo di aldeide:

$$K^2Cr^2O^7 + 8HCl + 3C^2H^6O = 2CrCl^3 + 2KCl + 7H^2O + 3C^2H^4O.$$

In ogni caso si ha sempre riduzione del cromato in un sale o ossido di cromo; il colore dal giallo o ranciato passa al verde. Ciò è bene da notare pel metodo sistematico analitico. Ed è perciò che trovato il cromo nel Gruppo III insieme al ferro ed all'alluminio bisogna verificare se si trovava in soluzione come sale di cromo oppure se proveniva da riduzione di un cromato con l'acido solfidrico.

Gruppo IV.

Zinco. Manganese. Nickel. Cobalto.

Le soluzioni di questi metalli non precipitano (specialmente in presenza di cloruro di ammonio) coll'ammoniaca, oppure il precipitato prima ottenuto si ridiscioglie subito in un lieve eccesso di reattivo. Precipitano invece col solfuro di ammonio, allo stato di solfuro (ZnS, MnS, NiS, CoS).

Zinco. — Lo zinco è un metallo a struttura cristallina, bianco azzurrognolo; fonde verso 430° e bolle a 1040°; scaldato all'aria brucia, trasformandosi in ossido: ZnO. È sciolto dagli acidi cloridrico,

solforico e nitrico, anche diluiti ed a freddo; ad esempio:

$$Zn + H^2SO^4 = ZnSO^4 + H^2.$$

È solubile anche nella potassa o nella soda sviluppando idrogeno e dando uno zincato alcalino:

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)^2 + H^2.$$

I sali di zinco sono incolori ed hanno sapore metallico stittico; le soluzioni hanno reazione acida.

Le soluzioni dei sali di zinco dànno le reazioni seguenti:

1) Con idrato potassico dànno un precipitato bianco di $Zn(OH)^2$ solubile in un eccesso di reattivo:

$$Zn(OH)^2 + 2KOH = Zn(OK)^2 + 2H^2O.$$

La soluzione alcalina così ottenuta precipita coll'acido solfidrico dando solfuro di zinco: ZnS, bianco.

2) L'ammoniaca precipita anch'essa le soluzioni dei sali di zinco ed il precipitato è solubile in un eccesso di reattivo; ma se vi sono presenti sali ammoniacali, quali il cloruro di ammonio, i sali di zinco, non dànno più precipitato coll'ammoniaca.

3) Col solfuro di ammonio, previa aggiunta di ammoniaca per rendere alcalino il liquido se era acido, dànno un precipitato bianco di solfuro di zinco: ZnS, solubile nell'acido cloridrico, insolubile nell'acido acetico.

L'acido solfidrico precipita dalle soluzioni neutre dei sali di zinco solo una parte dello zinco allo stato di solfuro: ZnS bianco; se la soluzione è acidulata con un acido minerale energico, quale l'acido cloridrico o l'acido solforico, lo zinco non è precipitato dall'acido solfidrico. Se lo zinco si trova allo stato di acetato (oppure si trasforma in acetato aggiungendo alla soluzione acida dell'acetato di sodio) allora tutto lo zinco è precipitato, allo stato di solfuro, dall'acido solfidrico.

4) I sali di zinco scaldati sul carbone col carbonato sodico dànno dell'ossido di zinco che è giallo a caldo e bianco a freddo; bagnando la massa bianca con nitrato di cobalto e poi scaldando di nuovo si ha una massa colorata in un magnifico verde azzurro (verde di Rinmann).

Manganese. — Il manganese è un metallo grigio, che si ossida all'aria e scompone l'acqua, specialmente alla ebollizione. È solubile negli acidi diluiti con formazione di un sale manganoso:

$$Mn + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2.$$

Forma varie serie di composti che hanno caratteri e reazioni diverse e sono:

a) Composti manganosi. — In cui il manganese entra come bivalente e corrispondono ai sali ferrosi. Tali sono, ad esempio, il $MnCl^2$, MnO, $MnSO^4$, ecc.

b) Composti manganici. — In cui il manganese entra come trivalente e corrispondono ai sali ferrici, come ad esempio il solfato manganico: $Mn^2(SO^4)^3$.

c) Perossido di manganese: MnO^2 in cui il manganese entra come tetravalente.

d) Composti dell'acido manganico o *Manganati:* Me^2MnO^4, in cui il manganese funziona come essavalente.

e) Composti dell'acido permanganico o *Permanganati:* $MeMnO^4$, in cui il manganese funziona come eptavalente.

Tutti i composti di manganese dànno le due reazioni seguenti:

1) Riscaldati con sal di fosforo o col borace sul filo di platino dànno alla fiamma ossidante una perla di colore ametista rosso.

2) Mescolati con due o tre volte il loro peso di carbonato sodico secco (soda) e un poco di nitro, poi scaldati sino a fusione su lamina di platino, dànno una massa verde che dopo raffreddamento è di un bel colore verde azzurrastro. Il composto verde azzurro formatosi è il manganato di sodio o di potassio. Se, ad esempio, prendiamo il solfato di manganese, avremo la reazione seguente:

$$MnSO^4 + 2Na^2CO^3 + 2KNO^3 =$$
$$= Na^2MnO^4 + Na^2SO^4 + 2CO^2 + 2KNO^2.$$

Il prodotto si scioglie nell'acqua con colore verde ed acidulando con acido acetico la soluzione passa al roseo violaceo per trasformazione del manganato sodico in permanganato:

$$3Na^2MnO^4 + 4C^2H^4O^2 =$$
$$= 2NaMnO^4 + MnO^2 + 2H^2O + 4C^2H^3NaO^2.$$

a) Sali manganosi. — I sali manganosi sono ben cristallizzati e generalmente incolori o di color rosa pallido; alcuni sono solubili nell'acqua, altri insolubili nell'acqua ma solubili negli acidi. Le soluzioni sono neutre.

1) Coll'idrato potassico dànno un precipitato biancastro di idrato manganoso $Mn(OH)^2$:

$$MnSO^4 + 2KOH = Mn(OH)^2 + K^2SO^4.$$

Il precipitato stando all'aria diventa bruno trasformandosi in idrato manganico:

$$2Mn(OH)^2 + O = 2MnO(OH) + H^2O.$$

Coll'*ammoniaca* si ha lo stesso precipitato di $Mn(OH)^2$; però se al liquido fu aggiunto del cloruro di ammonio l'ammoniaca non dà più precipitato perchè si forma un sale doppio manganoso-ammonico, solubile. La soluzione ammoniacale però, stando all'aria, si ossida e deposita dell'idrato manganico MnO(OH), rosso bruno (1).

2) Col carbonato di sodio dànno un precipitato

(1) L'idrato manganico MnO(OH) deriva dall'idrato normale $Mn(OH)^3 - H^2O$ come FeO(OH) dal $Fe(OH)^3$. Il manganese vi funziona come trivalente.

[illegible] MANGANATI. — I manganati alcalini che, come [illegible] visto sopra, si formano per fusione dei com[illegible] manganese con soda (o potassa) e nitro, [illegible], come verdi sono le loro soluzioni, le quali [illegible] acido acetico passano al color rosa-vio[illegible] formazione di un permanganato (V. sopra).

[illegible] PERMANGANATI. — I permanganati sono in [illegible] e le soluzioni sono di un bel color [illegible].

[illegible] permanganati scaldata con acido [illegible] con sviluppo di cloro e forma[illegible]:

$$2MnKO^4 + 16HCl =$$
$$= 2M[illegible] + 2KCl + 8H^2O.$$

[illegible] in presenza di acido [illegible] acido carbonico:

$$2[illegible] + 3H^2SO^4 + 5C^2H^2O^4 =$$
$$= 2[illegible] + 10CO^2 + 8H^2O.$$

[illegible] solforoso, ecc., riducono [illegible]

[illegible] un metallo inal[illegible], duttile, bianco [illegible] del platino, peso [illegible] All'aria umida si [illegible] giallo pallido: [illegible] scioglie lenta[illegible] e fosforico [illegible] acido solforico con[illegible]. È attaccato [illegible] acido nitrico [illegible] ferro. Gli alcali [illegible]issimamente, [illegible]ente.

[illegible] preferenza dei [illegible] l'ossido: [illegible] corrispondenti [illegible] verde. [illegible] reazioni se[illegible]

[illegible] danno [illegible] nickel: [illegible], solubile

[illegible] idrato [illegible] colore [illegible]. [illegible] col [illegible] NiS, inso[illegible]

[illegible] Ni(CN)², solubile [illegible]

5) Il nitrito di potassio, anche dopo aggiunta di acido acetico, non precipita nemmeno le soluzioni concentratissime dei sali di nickel. Però se vi sono presenti dei sali di calcio, bario o stronzio, nei liquidi non molto diluiti, si può precipitare un sale doppio (nitrato di nickel e calcio, ecc.) in forma di cristalli gialli.

Se ad una soluzione ammoniacale oppure acida di un sale di nickel si aggiunge del nitrito potassico non si produce precipitato; invece se si aggiunge nitrito potassico poi dell'acetato di piombo ad una soluzione ammoniacale di nickel, si ottiene un precipitato bruno denso di sali basici di piombo e se allora si tratta il precipitato con una gocciolina di acido acetico si separa il nickel in forma di nitrito triplo di nickel, piombo e potassio:

$$Ni(NO^2)^2.Pb(NO^2)^2.2KNO^2,$$

in polvere gialla che si deposita in parte sul sale di piombo. Il precipitato è solubile nell'acqua e nell'acido acetico a caldo. Con un sale di tallio la reazione è molto più sensibile. Se la soluzione contiene molto solfato bisogna sostituire l'acetato di piombo con un sale di calcio; ma la reazione è più lenta.

Cobalto. — Il cobalto è un metallo di color grigio d'acciaio, duro, duttile, difficilmente fusibile, magnetico. All'aria a temperatura ordinaria non si ossida.

È poco attaccato dagli acidi cloridrico e solforico; l'acido nitrico lo trasforma facilmente in nitrato di cobalto.

Il cobalto forma dei sali *cobaltosi* e *cobaltici*. I sali cobaltosi: CoX^2 corrispondono ai sali ferrosi; sono più stabili dei sali cobaltici. I sali cobaltosi idrati sono rossi o rossastri, se anidri sono generalmente azzurri; evaporando una soluzione rossa di cloruro di cobalto: $CoCl^2$, verso la fine della evaporazione il color rosso passa all'azzurro, aggiungendo dell'acqua il liquido ridiventa rosso.

Diremo solamente delle reazioni dei sali cobaltosi. Le soluzioni di questi sono rosse o rosee ed arrossano un poco il tornasole.

1) Colla potassa o colla soda dànno un precipitato azzurro costituito da un sale basico:

$$2CoSO^4 + 2KOH = \begin{matrix} Co\lt^{OH}_{O} \\ \gt SO^4 \\ Co\lt^{O}_{OH} \end{matrix} + Na^2SO^4$$

che fatto bollire con un eccesso di alcali si trasforma in idrato cobaltoso di color rosso pallido, il quale ossidandosi all'aria forma una sostanza brunoverdastra che pare un *ossido cobaltoso-cobaltico:* Co^3O^4. L'ammoniaca dà anch'essa un precipitato azzurro, ma si scioglie in eccesso di ammoniaca con color bruno rosso. Però se la soluzione è acida o contiene dei sali ammoniacali, l'ammoniaca non dà più precipitato, ma solo colorazione bruno-rossa.

2) L'acido solfidrico non precipita le soluzioni acide dei sali di cobalto; però se il liquido è neutro una parte del cobalto precipita allo stato di solfuro: CoS, nero. Il cobalto allo stato di acetato oppure se la soluzione del sale contiene dell'acetato di sodio tutto il cobalto resta precipitato allo stato di solfuro.

3) Il solfuro di ammonio precipita in nero le soluzioni dei sali di cobalto:

$$CoCl^2 + (NH^4)^2S = 2NH^4Cl + CoS.$$

La presenza del cloruro di ammonio facilita la precipitazione del solfuro. Il solfuro di cobalto è poco solubile nell'acido acetico, assai difficilmente solubile nell'acido cloridrico e quasi insolubile se il solfuro è stato precipitato dal liquido in ebollizione; insolubile negli alcali e nel solfuro di ammonio.

4) Le soluzioni di cobalto dànno col cianuro di potassio un precipitato rosso bruno di cianuro di cobalto: $Co(CN)^2$:

$$CoCl^2 + 2KCN = Co(CN)^2 + 2KCl$$

il quale si scioglie in un eccesso di cianuro formando un cianuro doppio:

$$Co(CN)^2 + 4KCN = [Co(CN)^2 + 4KCN]$$

da cui gli acidi riprecipitano il cianuro di cobalto, ma se la soluzione si fa bollire o meglio si tratta con ipoclorito di sodio o con acqua di bromo e si scalda ottiensi del cobalticianuro solubile facilmente:

$$2Co(CN)^2.4KCN + O + H^2O = 2Co(CN)^6.K^3 + 2KOH.$$

La soluzione del cobalticianuro non riprecipita più cogli acidi.

Questa reazione differenzia nettamente il cobalto dal nickel, che nelle stesse condizioni darebbe un precipitato bruno di idrato nickelico.

Se dopo aggiunto della potassa alla soluzione del cobalticianuro si tratta con solfuro di ammonio il liquido si colora in rosso sangue (Tattersall, Papasogli). Altra differenza dal nickel.

5) Aggiungendo alla soluzione del nitrito potassico, in quantità discreta, poi acidulando con acido acetico sino a reazione fortemente acida e scaldando blandemente si ha un bel precipitato giallo-cristallino; se la soluzione è concentrata la precipitazione ha luogo subito, se è diluita occorre un certo tempo (Fischer, 1848) (1). Il precipitato è costituito da *nitrito cobaltico potassico:*

$$Co(NO^2)^3.3KNO^2 \text{ (Stromeyer) (2)}$$

---

(1) Fischer N. W., professore di Chimica a Breslavia dal 1812 al 1850. Debbonsi al Fischer diverse ricerche di Chimica minerale.

(2) Stromeyer Friedrich nacque nel 1776 a Göttingen e morì nel 1835. Era medico; dal 1802 al 1805 privato docente, poi professore straordinario

[illegible]

$$[illegible] = 2KCl + [illegible]$$

$$[illegible] + H_2O + NO.$$

[illegible]

Bario. Stronzio. Calcio.

[illegible]

$$[illegible] MgCO^3 + 2NH^4[illegible]$$

[illegible] K_3PO^4 [illegible]

[illegible]

[illegible] precipitato bianco di carbonato baritico:

$$BaCl^2 + (NH^4)^2CO^3 = BaCO^3 + 2NH^4Cl.$$

[illegible] insolubile nell'acqua [illegible] passare una corrente di acido [illegible] carbonato di bario:

$$BaCO^3 + H^2O + CO^2 = Ba(OCOOH)^2.$$

[illegible] per riscaldamento [illegible] carbonato di bario.

[illegible] perde difficilmente [illegible]

[illegible] danno un precipitato [illegible] di bario: SiF^6Ba; [illegible] bisogna aggiungere [illegible]

[illegible] danno un precipi-[illegible] bario formatosi [illegible]

$$[illegible] = BaSO^4 + 2NH^4Cl.$$

[illegible] acetico: però [illegible] si scioglie nel-[illegible] sale di bario [illegible] precipita coll'os-[illegible] nell'acido [illegible] calcinato for-[illegible] carbonio:

$$[illegible] = [illegible] + CO.$$

[illegible] danno un precipi-[illegible] $BaCrO^4$ solubile [illegible]

[illegible] verde [illegible]

Stronzio [illegible] simile al [illegible]

[illegible] barite, al [illegible] sali di [illegible]

$$[illegible] = [illegible] + 2KCl;$$

[illegible] fluorescente, solu-[illegible] stronzio non è [illegible] assoluto. [illegible] incolori, al-[illegible]

[illegible] rosso [illegible] mani-[illegible] quasi [illegible]

[illegible] minerali, scoprì il [illegible] molte altre ricerche

è utile quindi bagnare il saggio con un poco di acido cloridrico.

Le soluzioni dei sali di stronzio dànno le reazioni seguenti:

1) Col carbonato di sodio o di ammonio dànno un precipitato bianco di carbonato di stronzio: $SrCO^3$. Come i sali di bario.

2) Coll'ossalato di ammonio e col fosfato di sodio si comportano come i sali di bario.

3) L'acido solforico ed i solfati solubili dànno un precipitato bianco di solfato di stronzio anche nelle soluzioni molto diluite:

$$SrCl^2 + H^2SO^4 = SrSO^4 + 2HCl.$$

Se si impiega l'acido solforico diluito e le soluzioni di stronzio sono concentrate il precipitato è amorfo, fioccoso e diventa poi col tempo cristallino; se si adopera un solfato il precipitato è polverulento e cristallino.

Il solfato di stronzio è più solubile nell'acqua e negli acidi del solfato di bario; si scioglie 1 p. in 7000 p. di acqua, è quindi meno solubile del solfato di calcio e perciò aggiungendo alle soluzioni dei sali di stronzio la soluzione di solfato di calcio o gesso si ha precipitato di solfato di stronzio:

$$SrCl^2 + CaSO^4 = SrSO^4 + CaCl^2.$$

Dalle soluzioni diluite il solfato di stronzio si deposita lentamente.

Le soluzioni del solfato di stronzio precipitano le soluzioni dei sali di bario.

Il solfato di stronzio fatto digerire con una soluzione di carbonato di ammonio o di sodio è trasformato completamente, e più presto che non il solfato di bario, in carbonato di stronzio; così pure se si fa bollire con una soluzione di 1 p. di carbonato e 3 p. di solfato di potassio. Ciò lo distingue nettamente dal solfato di bario.

4) Il bicromato di potassio non precipita i sali di stronzio (differenza dalla barite).

5) L'acido fluosilicico non precipita i sali di stronzio (differenza dalla barite).

Calcio. — Il calcio è un metallo bivalente che decompone l'acqua a freddo come il bario e lo stronzio.

I sali di calcio sono generalmente incolori; alcuni solubili nell'acqua (cloruro, nitrato, acetato, ecc.), altri insolubili (fosfato, carbonato, ossalato, ecc.); quelli insolubili nell'acqua si sciolgono però nell'acido nitrico e nell'acido cloridrico.

L'idrato di calcio: $Ca(OH)$ è poco solubile nell'acqua, molto meno della barite.

La soluzione acquosa di calce (acqua di calce) precipita coll'anidride carbonica dando carbonato di calcio: $CaCO^3$.

I sali di calcio colorano la fiamma in rosso giallastro o ranciato. Il cloruro dà netta la reazione, gli altri sali poco o niente; è meglio dunque dopo scaldata la sostanza alla fiamma bagnarla con acido cloridrico e di nuovo saggiare alla fiamma.

Il *cloruro* ed il *nitrato di calcio* sono solubili facilmente nell'alcol assoluto.

Le soluzioni dei sali di calcio dànno le reazioni seguenti:

1) Col carbonato di sodio o di ammonio dànno un precipitato bianco di carbonato calcare: $CaCO^3$ che si scioglie con effervescenza negli acidi e per calcinazione si trasforma facilmente in ossido:

$$CaCO^3 = CaO + CO^2.$$

2) Coll'acido solforico dànno un precipitato bianco cristallino di solfato di calcio che contiene due molecole di acqua di cristallizzazione:

$$CaSO^4 + 2H^2O \text{ (gesso)}:$$

$$CaCl^2 + H^2SO^4 + xH^2O = CaSO^4.2H^2O + $$
$$+ 2HCl + (x - 2)H^2O.$$

La precipitazione ha luogo solamente colle soluzioni concentrate. Il precipitato è insolubile nell'alcol.

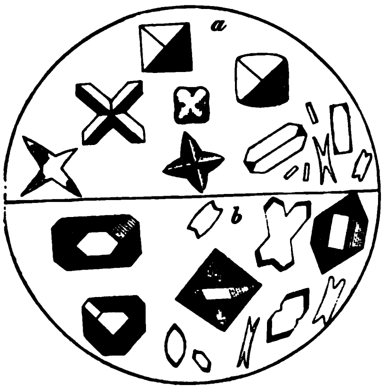


Fig. 53. — Ossalato di calcio.

Le soluzioni diluite che non precipitano o parzialmente con l'acido solforico, precipitano se si aggiunge dell'alcol.

Colla soluzione di solfato di calcio non dànno precipitato. Il solfato di calcio si scioglie in 400 p. di acqua ed è quindi molto più solubile dei solfati di bario e stronzio.

Il solfato di calcio è solubile nell'acido cloridrico.

Il solfato di calcio già a freddo è facilmente trasformato in carbonato di calcio se si fa digerire con carbonato di sodio o di ammonio.

3) Coll'acido idrofluosilicico i sali di calcio non precipitano (differenza dal bario).

4) Coll'ossalato di ammonio dànno un precipitato bianco, polverulento, cristallino, di ossalato calcico: $C^2CaO^4 + H^2O$, solubile negli acidi cloridrico e nitrico ma insolubile nell'acido acetico (differenza dal carbonato e dal fosfato di calcio). È una reazione sensibile e caratteristica. La figura 53 rappresenta l'ossalato di calcio precipitato a freddo (*a*) e preci-

pitato a caldo (*b*) (V. più avanti *Reazioni microchimiche*). Se la precipitazione è lentissima, come ad esempio nella formazione dei depositi urinari, l'ossalato di calcio assume la forma di ottaedri che hanno l'aspetto di busta da lettere, come si può vedere in parte nella figura precedente. La formazione di questo ossalato, insolubile nell'acqua e anche nel cloruro di ammonio, è utilizzata bene anche nell'analisi quantitativa; per forte calcinazione l'ossalato è completamente trasformato in ossido di calcio, passando prima allo stato di carbonato:

$$C^2CaO^4 = CO + CaCO^3$$
$$CaCO^3 = CaO + CO^2.$$

5) Col fosfato di sodio dànno un precipitato bianco di fosfato di calcio: $CaHPO^4$, solubile nell'acido cloridrico e nell'acido acetico. Se il liquido è alcalino per ammoniaca precipita il fosfato tricalcico: $Ca^3(PO^4)^2$, pure solubile nell'acido cloridrico e nell'acido acetico.

6) Tanto il bicromato quanto il cromato neutro di potassio non precipitano i sali di calcio (differenza dal bario).

Dei tre solfati di calcio, stronzio e bario, il più solubile nell'acqua è il primo, meno solubile il secondo ed ancora meno solubile il terzo:

1 p. di $CaSO^4$	si scioglie in circa	450 p. di acqua		
» $SrSO^4$	»	»	7000	»
» $BaSO^4$	»	»	400000	»

Perciò la soluzione di solfato di calcio precipita tanto le soluzioni dei sali di stronzio come quelli di bario:

$$SrCl^2 + CaSO^4 = SrSO^4 + CaCl^2$$

ma la soluzione di solfato di stronzio che non precipita i sali di calcio precipita invece i sali di bario:

$$BaCl^2 + SrSO^4 = BaSO^4 + SrCl^2.$$

Gruppo VI.

Magnesio. Potassio. Sodio. Ammonio. Litio.

Questo gruppo comprende quei metalli le cui soluzioni non precipitano con nessuno dei reattivi generali precedenti. Il potassio, sodio e litio decompongono l'acqua a temperatura ordinaria. Si dicono *metalli alcalini*; gli idrati di questi metalli e quello di ammonio, sono: KOH, NaOH, LiOH, $NH^4.OH$ sono solubilissimi e caustici; i primi tre diconsi *alcali fissi* e l'idrato di ammonio, *alcali volatile* (NH^3). Gli alcali, i carbonati alcalini ed i solfuri alcalini hanno reazione alcalina sulla carta di tornasole e sulla carta rossa di curcuma. I sali di questi metalli sono generalmente incolori e solubili.

Magnesio. — Il magnesio ha l'aspetto dello zinco e dell'argento, è malleabile e duttile; si ricopre presto all'aria umida di uno strato d'ossido; all'aria secca non si ossida. Brucia mandando vivissima luce e trasformandosi in ossido:

$$Mg + O = MgO.$$

Non scompone l'acqua a freddo ma col riscaldamento ha luogo un regolare sviluppo di idrogeno e ottiensi dell'idrato di magnesio:

$$Mg + 2H^2O = H^2 + Mg(OH)^2.$$

Gli acidi diluiti lo sciolgono facilmente con sviluppo di idrogeno e produzione di un sale:

$$Mg + H^2SO^4 = H^2 + MgSO^4.$$

Il magnesio è un metallo bivalente e dà composti della forma: MgX^2.

I sali di magnesio sono generalmente incolori: alcuni solubili nell'acqua, quali il cloruro, solfato, nitrato, acetato di magnesio; altri insolubili, quali il carbonato, il fosfato, ecc.

L'idrato di magnesio è insolubile nell'acqua; scaldato perde acqua e si trasforma in ossido o magnesia usta:

$$Mg(OH)^2 = MgO + H^2O.$$

L'idrato di magnesio, benchè pochissimo solubile nell'acqua (1 parte in 50,000 parti d'acqua), rende azzurra la carta rossa di tornasole.

I sali di magnesio non colorano la fiamma. I sali di magnesio hanno tendenza a formare coi sali ammoniacali dei composti ammonico-magnesiaci che sono solubili nell'acqua, ad eccezione del *fosfato* e dell'*arseniato ammonico-magnesico* che sono insolubili.

Le soluzioni dei sali di magnesio dànno le reazioni seguenti:

1) Coll'idrato di potassio dànno un precipitato bianco di idrato di magnesio:

$$MgSO^4 + 2KOH = K^2SO^4 + Mg(OH)^2$$

insolubile in un eccesso di reattivo; solubile nel cloruro di ammonio.

2) L'ammoniaca precipita solo in parte i sali di magnesio dando idrato di magnesio:

$$MgSO^4 + 2NH^4.OH = Mg(OH)^2 + (NH^4)^2SO^4.$$

Una parte del sale di magnesio resta sciolta perchè forma un sale doppio solubile ammonico-magnesico col sale di ammonio prodottosi e quindi la reazione meglio può rappresentarsi così:

$$2MgSO^4. + 2NH^4OH = \underbrace{Mg(OH)^2}_{\text{Precipitato}} + \underbrace{MgSO^4.(NH^4)^2SO^4}_{\text{Sciolto.}}$$

Perciò se al liquido magnesiaco si aggiunge prima del cloruro di ammonio non ha più luogo affatto la precipitazione coll'ammoniaca; se l'idrato di magnesio già precipitato dalla potassa si tratta con cloruro d'ammonio si scioglie:

$$Mg(OH)^2 + 4NH^4Cl = MgCl^2.2NH^4Cl + 2NH^3 + 2H^2O.$$

3) Il carbonato di sodio dà coi sali di magnesio un precipitato bianco costituito da carbonato basico di magnesio e sviluppa anidride carbonica:

$$3MgSO^4 + 3Na^3CO^3 + H^2O =$$
$$= 2MgCO^3.Mg(OH)^2 + CO^2 + 3Na^2SO^4.$$

4) Se alla soluzione di un sale di magnesio si aggiunge ammoniaca, cloruro di ammonio e poi fosfato sodico ottiensi un precipitato bianco, cristallino, costituito da fosfato ammonico-magnesico:

$$MgSO^4 + NH^3 + Na^2HPO^4 + NH^4Cl =$$
$$= MgNH^4PO^4 + Na^2SO^4 + NH^4Cl.$$

Quando la soluzione magnesiaca è molto diluita la precipitazione ha luogo solamente colla prolungata agitazione del liquido.

Il precipitato di fosfato ammonico-magnesico è bianco cristallino, contiene: $MgNH^4PO^4 + 6H^2O$; è solubile nell'acido cloridrico e anche nell'acido acetico, insolubile nell'acqua, nell'ammoniaca e nel cloruro di ammonio. Scaldato perde prima l'acqua di cristallizzazione poi a temperatura più elevata perde ammoniaca ed una molecola d'acqua, trasformandosi in pirofosfato di magnesio:

$$2MgNH^4PO^4 = 2NH^3 + H^2O + Mg^2P^2O^7.$$

Crediamo utile riprodurre le figure rappresentanti l'aspetto cristallino del fosfato ammonico-magnesico;

Fig. 54.

Fig. 55.

Figg. 54 e 55. — Fosfato ammonico-magnesico.

i cristalli grossi si osservano quando il deposito si fa molto lentamente, come, ad esempio, il fosfato ammonico-magnesico che trovasi nei depositi urinari (figg. 54 e 55).

Potassio. — Il potassio è un metallo bianco argentino, splendente; è molle. All'aria si ossida prontamente:

$$2K^2 + O^2 = 2K^2O.$$

In presenza dell'acqua reagisce violentemente sviluppando calore e idrogeno che s'accende e brucia con fiamma violetta; il liquido assume reazione alcalina perchè si è formato della potassa caustica:

$$K^2 + 2H^2O = 2KOH + H^2.$$

Trattando la soluzione alcalina sino a saturazione con un acido, come, ad esempio coll'acido cloridrico, si ha un sale neutro, il cloruro di potassio:

$$KOH + HCl = H^2O + KCl.$$

I sali di potassio sono quasi tutti incolori, quelli colorati quali i cromati, il permanganato di po-

Fig. 56. — Cloroplatinato di potassio (200 diam.).

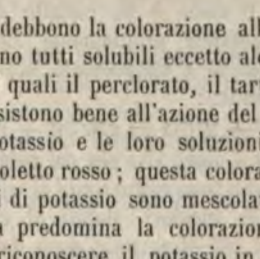


Fig. 57. — Cloroplatinato di potassio.

tassio, ecc., debbono la colorazione all'acido da cui derivano. Sono tutti solubili eccetto alcuni che sono poco solubili quali il perclorato, il tartrato acido di potassio. Resistono bene all'azione del calore.

I sali di potassio e le loro soluzioni colorano la fiamma in violetto rosso; questa colorazione non si vede se i sali di potassio sono mescolati con sali di sodio, allora predomina la colorazione gialla del sodio. Per riconoscere il potassio in presenza del sodio si interpone fra la fiamma e l'occhio dell'osservatore un vetro colorato in azzurro col cobalto, questo vetro trattiene i raggi gialli del sodio mentre lascia vedere la colorazione violetta-rossa dovuta al potassio. Le soluzioni dei sali di potassio dànno le reazioni seguenti:

1) Col *cloruro platinico:* H^2PtCl^6 dànno un precipitato giallo, cristallizzato in ottaedri regolari (figg. 56 e 57), costituito da cloroplatinato di potassio: K^2PtCl^6 pochissimo solubile nell'acqua, in-

solubile nell'alcol. Si è formato nel modo seguente, ad esempio:

$$2KCl + H^2PtCl^6 = 2HCl + K^2PtCl^6.$$

Se la soluzione del sale di potassio è molto diluita non ha luogo la precipitazione; allora può essere utile aggiungere al liquido dell'alcol. Se il sale potassico è in piccola quantità è bene aggiungere il cloruro platinico, evaporare a secco in bagno maria, riprendere il residuo con alcol assoluto che lascierà un residuo giallo cristallino di cloroplatinato, il quale esaminato al microscopio si dimostrerà costituito da ottaedri (figg. 56 e 57).

Il cloroplatinato di potassio si distingue dal cloroplatinato di ammonio perchè sottoposto all'azione del calore lascia un residuo costituito da una miscela di platino e di cloruro di potassio:

$$K^2PtCl^6 = 2KCl + Pt + Cl^4.$$

2) Coll'*acido tartarico* dànno un precipitato bianco, cristallino, di tartrato acido di potassio:

$$KCl + C^4H^4O^4\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} = HCl + C^4H^4O^4\begin{matrix}\diagup OK\\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

Se la soluzione è diluita bisogna agitare bene il liquido. Il precipitato è solubile nella potassa e negli acidi minerali.

Meglio è impiegare una soluzione di *tartrato acido di sodio* (1), invece dell'acido tartarico, allora la soluzione resta neutra e la reazione è più sensibile:

$$KCl + C^4H^4O^4\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown OH\end{matrix} = NaCl + C^4H^4O^4\begin{matrix}\diagup OK\\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

3) Coll'*acido picrico* o *trinitrofenolo*:

$$C^6H^2(NO^2)^3.OH$$

dànno un precipitato giallo di picrato di potassio: $C^6H^2(NO^2)^3.OK$. Le soluzioni diluite non precipitano.

Sodio. — Il sodio è un metallo di splendore argenteo, ossidabile prontamente all'aria e che decompone l'acqua a temperatura ordinaria dando della soda caustica:

$$Na^2 + 2H^2O = 2NaOH + H^2.$$

La reazione è meno viva che col potassio.

I sali di sodio sono molto simili ai sali di potassio; anch'essi sono incolori, stabili al calore; però mentre alcuni sali di potassio sono deliquescenti i corrispondenti di sodio sono efflorescenti; ad esempio il carbonato di potassio è deliquescente ed il carbonato di sodio è efflorescente.

I sali di sodio sono solubili, eccetto pochi quali il piroantimoniato.

I sali di sodio colorano la fiamma in giallo; reazione questa affatto caratteristica e sensibilissima.

Se i sali di potassio sono mescolati con un sale sodico non si osserva più la colorazione azzurro-violetta dovuta al potassio ma solamente quella gialla dovuta al sodio. Interponendo però tra l'osservatore e la fiamma un vetro colorato in azzurro

Fig. 58. — Piroantimoniato di sodio (130 diam.).

col cobalto, si intercettano i raggi gialli del sodio mentre si osserva una bella colorazione rosso-violacea dovuta al sale di potassio.

Le soluzioni dei sali di sodio *non* precipitano col cloruro platinico, nè coll'acido tartarico o col tartrato acido di sodio, nè coll'acido picrico.

Col *piroantimoniato potassico*: $K^2H^2Sb^2O^7$ dànno un precipitato bianco cristallino di piroantimoniato sodico: $Na^2H^2Sb^2O^7,6H^2O$ (fig. 58). Il liquido deve essere neutro o alcalino, ma non acido. Questa reazione si ottiene anche in presenza dei sali di potassio; la presenza però di K^2CO^3 impedisce la formazione del precipitato.

Ammonio. — L'ammoniaca: NH^3 è una base che si combina direttamente cogli acidi per dare dei sali di ammonio:

$$NH^3 + HCl = NH^4.Cl.$$

Il radicale ammonio funziona come un metallo monovalente.

L'*ammoniaca libera* si riconosce ai caratteri seguenti, oltrechè all'odore caratteristico:

1) In presenza di acido cloridrico si osservano dei fumi bianchi pesanti, dovuti alla formazione di cloruro di ammonio.

2) Una soluzione di ammoniaca ed anche il gas ammoniaco colorano in azzurro la carta rossa di tornasole; la colorazione azzurra scompare se si scalda la carta.

(1) Per preparare il tartrato acido di sodio si operi nel modo seguente: Si sciolga a caldo p. 1 di acido tartarico in p. 2 di acqua; si aggiunga carbonato di sodio puro sino a neutralizzazione, poi, sempre scaldando ancora, p. 1 di acido tartarico. Lasciando raffreddare si deposita il sale che si raccoglie e asciuga. Quando occorre se ne sciolga 1 p. in 9 p. di acqua.

3) Trattando l'ammoniaca con cloruro mercurico si ha un precipitato bianco costituito da cloramiduro di mercurio. Reazione sensibile.

4) Trattando l'ammoniaca con solfato di rame si ha un liquido di colore azzurro intenso. Se si bagna una carta con soluzione di solfato di rame e si sospende al vaso che contiene l'ammoniaca questa colora la carta in azzurro.

5) Operando in modo simile al precedente, col nitrato mercuroso si ottiene un precipitato nero, o l'annerimento della carta bagnata con nitrato mercuroso.

6) L'ammoniaca, anche in soluzione molto diluita, dà col reattivo di Nessler un precipitato il cui colore può variare dal giallo al rosso bruno secondo la quantità di ammoniaca; con delle traccie di ammoniaca si ha colorazione e non precipitato e questo si forma lentamente.

La reazione col reattivo di Nessler avviene nel modo seguente:

$$\underbrace{[4(HgJ^2KJ) + 6KOH]}_{\text{Reattivo Nessler}} + 2NH^3 = \underbrace{2(HgJ.NH^2.HgO)}_{\text{Precipitato giallo rosso.}} + 10KJ + 4H^2O$$

Il precipitato è costituito da joduro ossidimercurammonio. Reazione sensibilissima. Si vegga più avanti **Acque potabili**.

I *sali di ammonio* o *sali ammoniacali* sono generalmente solubili ed incolori; molti sali di ammonio sono volatili e sublimano, altri si scompongono per l'azione del colore. Le soluzioni dei sali neutri hanno alle volte reazione alcalina alla carta di tornasole.

Le loro soluzioni dànno le reazioni seguenti:

1) Coll'*idrato potassico* sviluppano già a freddo dell'ammoniaca:

$$NH^4Cl + KOH = NH^3 + KCl + H^2O$$

che si riconosce: 1° all'odore; 2° al fatto che rende azzurra una carta rossa di tornasole; 3° introducendo nella parte superiore del tubo d'assaggio entro al quale si fa la reazione un bastoncino di vetro bagnato con acido cloridrico diluito, si manifestano subito dei fumi bianchi pesanti costituiti da cloruro d'ammonio prodottosi per la combinazione dell'ammoniaca coll'acido cloridrico; 4° perchè annerisce una carta bagnata con soluzione di nitrato mercuroso (V. sopra).

I sali ammonici anche allo stato solido mescolati con un poco di idrato di calcio sviluppano ammoniaca già a freddo. Anche colla magnesia.

2) Col cloruro platinico dànno un precipitato giallo cristallino, di cloroplatinato di ammonio:

$$(NH^4)^2PtCl^6$$

il quale per l'azione del calore si scompone lasciando per residuo solamente del platino:

$$PtCl^6(NH^4)^2 = 2NH^4Cl + Cl^4 + Pt.$$

Il precipitato giallo è costituito da begli ottaedri regolari o cubi se il deposito si è fatto lentamente, e sono nell'aspetto identici a quelli del cloroplatinato di potassio; spesso questi cristalli si raggruppano a tre a quattro oppure se il deposito è rapido si hanno dei cristalli affatto caratteristici, risultanti dalla riunione di piccoli cristallini. Quest'esame distingue subito l'ammoniaca dalla metilamina colla quale per più reazioni si può confondere.

3) Coll'*acido tartarico* o col *tartrato acido di sodio* dànno un precipitato cristallino di tartrato acido di ammonio: $C^4H^5(NH^4)O^6$.

4) L'ammoniaca od i sali ammoniacali si possono svelare al microscopio facendo in modo che si produca del fosfato ammonico-magnesico sovra citato. Se si ha un sale ammonico si rende alcalino con soda; per spostare l'ammoniaca poi si aggiunge poco fosfato di sodio ed in contatto della goccia di liquido si mette una goccia di soluzione di solfato di magnesio; si formano dei fiocchi costituiti da ossido di magnesio e di fosfato di magnesio ma se vi ha dell'ammoniaca a poco a poco si formano i cristalli caratteristici del fosfato ammonico-magnesico (V. figure 54 e 55 a pag. 59). I cristalli più grossi si ottengono da soluzioni molto diluite.

5) I sali di ammonio non colorano la fiamma.

Litio. — Il litio è un metallo simile al sodio. I sali di litio sono incolori e generalmente solubili nell'acqua, anzi il cloruro è deliquescente, il carbonato è poco solubile. Il cloruro di litio è solubile nell'alcol assoluto e nell'etere.

1) I sali di litio colorano la fiamma in bel rosso carminio, in presenza di un eccesso dei sali di sodio, che mascherano la colorazione rossa dovuta ai sali di litio, bisogna come nel caso del potassio interporre un vetro azzurro, per vedere la fiamma rossa del litio.

2) I sali di litio non sono precipitati dal cloruro platinico nè dall'acido tartarico e nemmeno dal piroantimoniato di potassio.

3) Le soluzioni concentrate dei sali di litio precipitano coi carbonati di sodio (o anche di ammonio o di potassio) dando del carbonato di litio poco solubile:

$$2LiCl + Na^2CO^3 = Li^2CO^3 + 2NaCl.$$

4) Col fosfato di sodio le soluzioni dei sali di litio non troppo diluite, dànno all'ebollizione un precipitato bianco, cristallino, pesante, di fosfato neutro di litio:

$$3LiCl + Na^2HPO^4 + H^2O =$$
$$= Li^3PO^4 + H^2O + 2NaCl + HCl.$$

È una reazione caratteristica che si rende più sensibile aggiungendo un poco di ammoniaca oppure se dopo aver aggiunto il fosfato di sodio e un poco

di soda per rendere alcalino il liquido, si evapora a secchezza, si riprende il residuo con acqua e si aggiunge un egual volume di ammoniaca; si precipita così il litio anche in piccole quantità, allo stato di fosfato: $Li^3PO^4 + H^2O$, cristallino.

Il fosfato di litio si scioglie nell'acido cloridrico dando un liquido che sovrasaturato di ammoniaca rimane limpido a freddo, ma che all'ebollizione riprecipita allo stato cristallino (differenza questa dai fosfati alcalino-terrosi che riprecipitano già a freddo).

II. REAZIONI E CARATTERI SPECIALI DEI METALLOIDI E LORO ACIDI

Gruppo I.

Ossigeno, Solfo, e acidi: solforico, solforoso, iposolforoso, fosforico, carbonico, borico, fluoridrico ed ossalico.

Ossigeno. — L'ossigeno si sviluppa in molte reazioni chimiche e specialmente quando si scaldano i clorati, i nitrati, i bromati, i jodati, i permanganati, oppure alcuni ossidi, quali l'ossido di mercurio od alcuni perossidi, quali il biossido di manganese.

L'ossigeno è un gas incoloro, inodoro, pochissimo solubile nell'acqua; il suo peso specifico è 1,1057, il peso di un litro d'ossigeno è 1,438. Non intorbida l'acqua di calce. L'ossigeno si riconosce specialmente ai caratteri seguenti:

1) Avvicinando all'orifizio da cui sviluppasi ossigeno un fuscellino con un estremo in ignizione questo si accende e brucia con fiamma vivissima.

2) Se in una campanella contenente ossigeno, sull'acqua o sul mercurio si fa entrare una soluzione concentrata di acido pirogallico nella potassa caustica, il liquido imbrunisce ed il gas viene assorbito.

3) Facendo entrare nella campanella contenente ossigeno alcune bolle di gas biossido d'azoto, si formano dei vapori rossi:

$$NO + O = NO^2.$$

4) La soluzione di cloruro cromoso nell'acido cloridrico assorbe rapidamente l'ossigeno:

$$2CrCl^2 + 2HCl + O = 2CrCl^3 + H^2O.$$

Si forma del cloruro cromico ed il liquido diventa verde.

Solfo. — Il solfo è un corpo semplice di colore giallo cedrino, cristallizzato o amorfo, insipido. Il solfo è insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcol e nell'etere, solubile nel solfuro di carbonio. Esiste in diverse forme allotropiche e principalmente:

1) Solfo ordinario o in ottaedri rombici, di colore giallo, solubile nel solfuro di carbonio; fonde a 114°.

2) Solfo in prismi monoclini lunghi, di colore giallo bruno, che ottengonsi per fusione e raffreddamento del precedente; fonde a 120°. Lasciato a sè si trasforma in solfo ottaedrico. È anch'esso solubile nel solfuro di carbonio.

3) *Fiori di solfo*, che ottengonsi per sublimazione del solfo cristallizzato; in questo stato è amorfo, solo in parte solubile nel solfuro di carbonio.

4) Solfo precipitato. È il solfo in polvere biancogiallastra che si precipita quando trattasi la soluzione di un polisolfuro con un acido:

$$K^2S^5 + 2HCl = 2KCl + H^2S + S^4.$$

È solubile nel solfuro di carbonio.

Il solfo molle che si ottiene fondendo il solfo, scaldandolo a temperatura più alta e poi versandolo in filo nell'acqua, è solo in parte solubile nel solfuro di carbonio.

Il solfo scaldato sopra il suo punto di fusione diventa un liquido rosso scuro, e poi a temperatura alta (448°) bolle, trasformandosi in vapore rosso scuro che si condensa sulle pareti del tubo entro cui si fa il saggio, in polvere gialla o in goccioline rosse, che poi per raffreddamento solidificano in massa gialla.

Se si brucia all'aria manda odore acuto, piccante di anidride solforosa (odore di solfo bruciato):

$$S + O^2 = SO^2.$$

Se il solfo scaldasi in tubo aperto ai due estremi, e tenuto inclinato, si ossida pure dando odore di SO^2 ed inoltre una cartolina azzurra e inumidita avvicinata all'apertura superiore, diventerà rossa.

Trattando il solfo coll'acqua regia o con acido nitrico concentrato e poco clorato potassico, si ossida, trasformandosi in acido solforico:

$$S + O^3 + H^2O = H^2SO^4.$$

Acido solforico: H^2SO^4. — L'acido solforico è un acido bibasico che forma solfati acidi, solfati neutri e solfati misti o doppi:

$KHSO^4$	solfato acido di potassio,
K^2SO^4	» neutro di potassio,
FeS^4O	» solfato ferroso,
$\begin{matrix} NH^4O \\ Fe<^{O}_{O} \\ NH^4O \end{matrix} \begin{matrix} >SO^2 \\ \\ >SO^2 \end{matrix}$	» solfato ferroso-ammonico.

È un liquido incoloro, oleoso, solubilissimo nell'acqua, e la soluzione ha reazione acidissima.

I solfati sono generalmente incolori (quello di ferro è verde, quello di rame azzurro, quello di manganese roseo); sono tutti solubili nell'acqua, eccetto i solfati di bario, stronzio e piombo, che sono insolubili ed il solfato di calcio che è poco solubile nell'acqua (1 p. in 450 p.).

L'acido solforico diluito intacca il ferro, lo zinco, ecc., con sviluppo di gas idrogeno:

$$Zn + H^2SO^4 = ZnSO^4 + H^2.$$

L'acido solforico scaldato con solfo, rame, mercurio o con carbone sviluppa anidride solforosa:

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + 2H^2O + SO^2$$
$$C + 2H^2SO^4 = CO^2 + 2SO^2 + 2H^2O.$$

L'acido solforico libero scaldato con un poco di zucchero questo annerisce; la carta in presenza di acido solforico libero diventa friabile.

I solfati scaldati sul carbone colla soda dànno una massa epatica, contenente del solfuro alcalino proveniente dalla riduzione del solfato col carbone:

$$BaSO^4 + 4C = BaS + 4CO.$$

Questa massa epatica, *Hepar*, trattata poi con un poco d'un acido sviluppa acido solfidrico.

Le soluzioni dell'acido solforico o dei solfati dànno le reazioni seguenti:

1) Col *cloruro di bario* dànno un precipitato bianco, pesante, di solfato baritico: $BaSO^4$, insolubile negli acidi.

2) Coll'*acetato di piombo* dànno un precipitato bianco di solfato di piombo: $PbSO^4$, difficilmente solubile negli acidi, solubile nella potassa.

3) Col *cloruro di calcio* dànno un precipitato bianco di solfato di calcio: $CaSO^4$, però se la soluzione è diluita non si ha precipitato; l'aggiunta di alcol facilita la precipitazione perchè il $CaSO^4$ è insolubile nell'alcol.

Acido solforoso: H^2SO^3. — L'anidride solforosa: SO^2 è un gas incoloro di odore soffocante, che si forma bruciando il solfo all'aria, oppure decomponendo l'acido solforico:

$$H^2SO^4 = H^2O + O + SO^2.$$

È un gas solubile nell'acqua, e si ammette che nella soluzione acquosa, che ha reazione acida, esista il vero *acido solforoso:* H^2SO^3, che non fu ancora ottenuto libero, ma al quale, come acido bibasico, corrispondono due serie di sali; i solfiti neutri:

$$SO\begin{cases}OMe\\OMe\end{cases}$$

ed i solfiti acidi o bisolfiti:

$$SO\begin{cases}OH\\OMe.\end{cases}$$

I solfiti e bisolfiti sono in generale incolori; i solfiti alcalini sono solubili nell'acqua, e quelli insolubili si sciolgono nell'acqua contenente acido solforoso, trasformandosi in bisolfiti.

Il cloruro di bario non precipita la soluzione di acido solforoso ma quelle dei solfiti neutri, dando un precipitato bianco di solfito baritico:

$$Na^2SO^3 + BaCl^2 = BaSO^3 + 2NaCl$$

ed il precipitato è solubile nell'acido cloridrico, a differenza del solfato che vi è insolubile.

Tanto l'acido solforoso, quanto i solfiti ed i bisolfiti, hanno tendenze ad ossidarsi all'aria e trasformarsi in acido solforico o in solfato:

$$H^2SO^3 + O = H^2SO^4.$$

L'acido solforoso è un riduttore energico; riduce il permanganato potassico, l'acido cromico, l'acido jodico, il cloruro mercurico, che trasforma in calomelano, scolora il joduro di amido. La soluzione di jodo si scolora perchè l'acido solforoso forma acido jodidrico ed acido solforico:

$$SO^2 + J^2 + 2H^2O = H^2SO^4 + 2HJ.$$

I solfiti ed i bisolfiti trattati con un acido sviluppano gas anidride solforosa:

$$Na^2SO^3 + 2HCl = SO^2 + 2NaCl + H^2O.$$

Il gas solforoso si conosce all'odore e perchè messo in presenza di una carta bagnata con soluzione di bicromato si colora in verde, per la riduzione dell'acido cromico a sesquiossido di cromo, e formazione quindi di solfato cromico:

$$2H^2CrO^4 + 3SO^2 = Cr^2(SO^4)^3 + 2H^2O.$$

Il gas solforoso o la sua soluzione, in contatto di un sale mercuroso, quale il nitrato mercuroso, lo annerisce:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O + SO^2 = H^2SO^4 + 2HNO^3 + Hg^2.$$

Se si immerge nella soluzione di acido solforoso o di un solfito una lamina di zinco il liquido si colora in giallo, formasi dell'acido idrosolforoso, che ha grande potere riduttore, e scolora immediatamente l'indaco. L'acido idrosolforoso formasi nel modo seguente:

$$H^2SO^3 + H^2 = H^2O + H^2SO^2.$$

Se si tratta la soluzione di acido solforoso o di un solfito con acido cloridrico e zinco, la riduzione è più profonda e sviluppasi gas acido solfidrico:

$$SO^2 + 6HCl + Zn^3 = H^2S + 2H^2O + 3ZnCl^2.$$

Aggiungendo una soluzione di un solfito, neutralizzata con acido acetico se era alcalina o con bicarbonato di sodio se era acida, ad una soluzione di solfato di zinco mescolata con poco nitroprussiato sodico si produce una colorazione rossa; se la quantità di solfito è troppo piccola non si ha colorazione rossa ma questa si produce allorquando si aggiunge un poco di ferrocianuro di potassio; può aversi in questo caso anche un precipitato rosso porpora se la quantità di solfito non è troppo piccola (Boedeker).

Acido iposolforoso e iposolfiti. — L'acido iposolforoso: $H^2S^2O^3$ non si conosce libero, ma si conoscono i suoi sali detti *iposolfiti*.

Gli iposolfiti si formano quando si fa bollire un solfito con solfo:

$$Na^2SO^4 + S = Na^2S^2O^3.$$

Gli iposolfiti sono sali incolori, generalmente so-

[illegible]

[illegible] metodo [illegible] per [illegible] iposolfito [illegible]

[illegible]

$I^2 + 2Na^2S^2O^3 = 2NaI + Na^2S^4O^6$

[illegible] ferroso.

[illegible] precipitato [illegible] iposolfito d'argento $Na^2S^2O^3$ che [illegible] eccesso di iposolfito [illegible] liquido [illegible] solfuro d'argento.

$Na^2S^2O^3 + H^2O = H^2SO^4 + Ag^2S$

[illegible] [illegible] solfuro [illegible] zinco [illegible] precipitato il solfuro di zinco [illegible] del liquido [illegible] acido cloridrico concentrato che produce [illegible] nitroprussiato sodico [illegible] colorazione [illegible] quantità del solfito [illegible] colorazione [illegible] ferrocianuro [illegible] produce un precipitato rosso porpora (Bödeker).

Acido fosforico $PO(OH)^3$ (*Acido ortofosforico*).

L'acido fosforico è un acido tribasico e forma tre serie di sali:

[illegible] PO—ONa, —ONa, —OH [illegible] PO—ONa, —ONa, —ONa

Fosfato [illegible] — Fosfato trisodico.

[illegible] cristallizzato, solubilissimo [illegible] sono solubili, tutti gli [illegible] poco solubili nel[illegible]: Li^3PO^4 è poco so[illegible] fosfati alcalini bi e [illegible]: $Na^2H.PO^4$ e Na^3PO^4 [illegible] invece i fosfati monometal[illegible] NaH^2PO^4 [illegible] anche i fosfati monome[illegible] terrosi come, ad es.: [illegible] acida. I fosfati insolubili [illegible] acidi cloridrico e nitrico. [illegible] come, ad es.: $Ca^3(PO^4)^2$, [illegible] all'azione del calore e [illegible] fosfati bimetallici si trasfor[illegible]:

$$2Na^2HPO^4 = Na^4P^2O^7 + H^2O.$$

[illegible] fosfati ammonio-metallici come, ad [illegible] *ammonico-magnesico:*

$$2\,NH^4MgPO^4 = H^2O + Mg^2P^2O^7 + NH^3.$$

[illegible] *biacidi*, invece per ri[illegible] si trasformano in *metafosfati:*

$$CaH^4(PO^4)^2 = 2H^2O + 2Ca(PO^3)^2$$

$$NaH^2PO^4 = H^2O + NaPO^3.$$

[illegible] dei metalli alcalini, trime[illegible] danno reazione alcalina alla carta [illegible].

[illegible] fosfati neutri dei metalli alcalini [illegible] si scompongono facilmente in fo[illegible] mentre i fosfati neutri dei metalli [illegible] metalli pesanti sono assai sta[illegible] l'acido fosforico si [illegible] acido tribasico assai debole; ad [illegible] alcalini non si può ottenere [illegible] bisogna impiegare l'alcali cau[illegible] osservato che per neutralizzazione [illegible] acido fosforico sviluppa 14,800 [illegible] molecola di NaOH, 13,300 per [illegible] 6900 per la terza. I tre os[illegible] eguale potenza acida.

[illegible] acquosa dànno le reazioni [illegible] acido fosforico libero si neu[illegible]:

[illegible] di bario dànno un precipitato [illegible]:

$$3BaCl^2 + 2Na^2HPO^4 = Ba^3(PO^4)^2 + 4NaCl + 2HCl$$

[illegible] del precipitato rimane trasformata in [illegible]:

$$Ba^3(PO^4)^2 + 2HCl = BaCl^2 + 2BaHPO^4.$$

I fosfati baritici sono solubili nell'acido cloridrico.

Se vi è presente dell'ammoniaca nella soluzione si forma un sale ammonico-baritico: $BaNH^4PO^4$.

2) Trattando la soluzione con cloruro di ammonio, ammoniaca e solfato di magnesio (o cloruro di magnesio) si ha un precipitato cristallino bianco costituito da fosfato ammonico-magnesico:

$$MgNH^4PO^4 + 6H^2O$$

formatosi nel modo seguente:

$$Na^2HPO^4 + MgSO^4 + NH^3 + NH^4Cl + 6H^2O =$$
$$= (MgNH^4.PO^4 + 6H^2O) + NH^4Cl + 2NaCl.$$

Il precipitato è solubile nell'acido cloridrico ed anche nell'acido acetico; insolubile nell'ammoniaca e nel cloruro di ammonio.

Il fosfato ammonico-magnesico scaldato perde prima l'acqua di cristallizzazione, poi calcinato al rosso vivo perde ammoniaca ed acqua, trasformandosi in pirofosfato di magnesio:

$$2NH^4.MgPO^4 = Mg^2P^2O^7 + 2NH^3 + H^2O.$$

3) Col nitrato d'argento dànno un precipitato giallo di fosfato triargentico:

$$Na^2HPO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + HNO^3 + 2NaNO^3.$$

Si noterà che anche da un fosfato tribasico e da uno bibasico, si ottiene sempre del fosfato triargentico:

$$Na^3PO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + 3NaNO^3$$
$$NaH^2PO^4 + 3AgNO^3 = Ag^3PO^4 + NaNO^3 + 2HNO^3.$$

Come si vede nel caso dei fosfati mono e bibasici si produce dell'acido nitrico e quindi se il liquido era prima neutro o alcalino assume, dopo il trattamento con nitrato d'argento, reazione acida.

4) Col *molibdato di ammonio* e molto acido nitrico dànno un precipitato giallo di *fosfomolibdato di ammonio*. La reazione avviene a freddo dopo un certo tempo e più presto scaldando, ma a non più di 40°-50°. Il precipitato è insolubile negli acidi, solubile nell'ammoniaca. Se vi è traccie di acido fosforico si ha solamente una colorazione gialla. La soluzione molibdica relativamente alla quantità di acido fosforico, deve essere in eccesso. Il molibdato di ammonio che si usa come reattivo ha più comunemente la composizione: $Mo^7O^{24}(NH^4)^6 + 4H^2O$; il sale neutro sarebbe: $MoO^4(NH^4)^2$. Il precipitato giallo che si ottiene nella reazione accennata è il *fosfomolibdato di ammonio* (1):

$$(MoO^3)^{10}\begin{cases} MoO^2ONH^4 \\ OPO(ONH^4)^2 \end{cases} + 6H^2O$$

corrispondente ad un acido complesso detto acido undecafosfomolibdico: $(MoO^3)^{11}\begin{cases} H \\ OPO(OH)^2 \end{cases}$. È una reazione molto sensibile.

Questa reazione vale bene anche pei fosfati insolubili nell'acqua, basta scioglierli nell'acido nitrico poi aggiungere il reattivo molibdico (2).

5) I fosfati col cloruro ferrico dànno un precipitato giallo o bianco giallastro di fosfato ferrico: $FePO^4$:

$$Na^2HPO^4 + FeCl^3 = FePO^4 + 2NaCl + HCl.$$

Bisogna che il liquido non contenga acidi minerali liberi, perchè altrimenti il fosfato ferrico si scioglierebbe; perciò è bene che si aggiunga alla soluzione dell'acetato sodico, il quale coll'acido cloridrico fornisce cloruro di sodio ed acido acetico libero, che non scioglie il precipitato di fosfato ferrico.

6) Se ad un poco di sostanza ben secca e calcinata, in cui si suppone la presenza di un fosfato, e contenuta in un piccolo tubetto, si aggiunge un pezzettino di magnesio o un poco di polvere di magnesio o un pezzetto di sodio, e si scalda, ha luogo un vivo sviluppo di luce e si forma del fosfuro di magnesio o di sodio; la massa nera bagnata con acqua sviluppa odore agliaceo di idrogeno fosforato. In queste condizioni dunque il fosfato resta ridotto ed il fosfuro, prodotto, trattato con acqua, sviluppa idrogeno fosforato:

$$\underbrace{Mg^3P^2}_{\text{Fosfuro di magnesio.}} + 6H^2O = 3Mg(OH)^2 + 2PH^3$$

Si noti che le reazioni col cloruro ferrico, col cloruro di ammonio e cloruro di magnesio, e quella col molibdato di ammonio sono date in modo simile dall'acido arsenico; ma questo si distingue perchè

(1) Altri rappresentano il fosfomolibdato di ammonio con: $12MnO^3.PO^4(NH^4)^3 + 2H^2O$.

Alcuni assegnano al fosfomolibdato di ammonio la composizione $(MoO^3)^{10}.PO(ONH^4)^3$. In quasi tutti i libri si trova rappresentato l'acido fosfomolibdico come se fosse la combinazione di anidride molibdica con acido fosforico: $(MoO^3)^{11}PO(OH)^3$; ciò non è esatto perchè l'acido fosfomolibdico ha una costituzione simile a quella dell'acido fosfoglicerico e la sua vera formola sarebbe: $(MoO^3)^{10}<^{MoO^2.OH}_{OPO(OH)^2}$. Deriva cioè da un acido deca o undecamolibdico condensato $(MoO^3)^{10}<^{MoO^2.OH}_{OH}$.

(2) La soluzione di molibdato di ammonio detta anche *reattivo molibdico* si prepara in questo modo: si sciolgono 150 grammi di molibdato di ammonio a caldo in tanta quantità d'acqua da raggiungere il volume di 1000 centimetri cubi e versando la soluzione così ottenuta in 1 litro di acido nitrico del peso specifico 1,2.

La soluzione contiene così 5,5 a 6,1 % di molibdato di ammonio; conterrà 5,5 % se il molibdato di ammonio ha la composizione $(NH^4)^2MoO^4$ e conterrà 6,1 % se il molibdato è $(NH^4)^6Mo^7O^{24}$; il molibdato commerciale può essere una miscela dei due.

Acido carbonico: $CO(OH)^2$. — L'acido carbonico libero non si conosce perchè si decompone subito in acqua ed anidride carbonica:

$$CO(OH)^2 = CO^2 + H^2O.$$

L'anidride carbonica è gassosa, solubile nell'acqua, sapore acidetto. L'anidride carbonica fatta passare attraverso l'acqua di calce dà un precipitato bianco di carbonato di calcio:

$$CO^2 + Ca(OH)^2 = CaCO^3 + H^2O$$

che si scioglie in un eccesso di anidride carbonica dando del bicarbonato di calcio solubile:

$$CaCO^3 + H^2O + CO^2 = CaH^2(CO^3)^2.$$

In modo simile si comporta coll'acqua di barite. Si può fare questa reazione in un piccolo tubo d'assaggio munito di un tappo pel quale passa un tubo ricurvo che conduce l'anidride carbonica in un altro tubo contenente l'acqua di calce (V. fig. 2, pag. 11). Nel tubo A si mette un poco della sostanza da esaminare con un poco di acqua, per B si versa l'acido cloridrico ed il gas anidride carbonica pel tubo C va nel tubetto D contenente un poco di acqua di calce o di barite.

Le soluzioni dei carbonati dànno le reazioni seguenti:

1) Cogli acidi fanno effervescenza sviluppando anidride carbonica che intorbida l'acqua di calce o di barite.

2) Col cloruro di bario dànno un precipitato bianco di carbonato baritico: $BaCO^3$ solubile nell'acido cloridrico con effervescenza.

3) Col nitrato d'argento dànno un precipitato bianco di carbonato d'argento: Ag^2CO^3 solubile nell'ammoniaca.

Silice e acido silicico. — Il silicio: Si è un elemento analogo al carbonio.

La *silice* o *anidride silicica:* SiO^2 trovasi purissima nel *quarzo;* è incolora o bianca, inalterabile all'aria, infusibile anche al cannello, insolubile nell'acqua e negli acidi, anche nell'acqua regia.

Per l'azione dell'acido fluoridrico o di una miscela di fluoruro di calcio ed acido solforico concentrato sviluppa del fluoruro di silicio:

$$SiO^2 + 4HF = SiF^4 + 2H^2O$$

che è un gas incoloro il quale in presenza dell'acqua si decompone dando acido idrofluosilicico e *acido metasilicico:*

$$3SiF^4 + 3H^2O = H^2SiO^3 + 2H^2SiF^6.$$

La silice scaldata in un piccolo tubo di vetro con polvere di magnesio metallico, reagisce vivamente dando del siliciuro di magnesio:

$$SiO^2 + Mg^4 = 2MgO + SiMg^2.$$

Meglio mescolare prima 2 p. di silice secca con 3 p. di polvere di magnesio poi scaldare in tubo. Il residuo, che è azzurrastro, dopo raffreddamento, si tratta con acido cloridrico concentrato ed allora si ha sviluppo di siliciuro d'idrogeno: SiH^4 che all'aria fa debole esplosione, producendo di nuovo la silice:

1) $SiMg^2 + 4HCl = 2MgCl^2 + SiH^4.$

2) $SiH^4 + 2O^2 = SiO^2 + 2H^2O.$

All'anidride silicica corrispondono molti acidi silicici, ma principalmente gli acidi *ortosilicico:* $Si(OH)^4$ e *metasilicico:* H^2SiO^3, a cui corrispondono dei silicati.

I soli silicati alcalini sono solubili nell'acqua, tutti gli altri sono insolubili nell'acqua.

I silicati naturali derivano quasi tutti da *acidi polisilicici* cioè da *acidi silicici condensati*, come ad esempio:

$$2H^2SiO^3 = H^2O + \underbrace{H^2Si^2O^5}_{\text{Acido dimetasilicico.}}$$

Rispetto all'analisi tutti i silicati si possono dividere in due gruppi: silicati scomponibili dall'acido cloridrico e che contengono acqua di cristallizzazione come, ad esempio, le *zeoliti;* e silicati che non sono intaccati dall'acido cloridrico e non contengono acqua di cristallizzazione.

Le soluzioni dei silicati alcalini sono decomposte da tutti gli acidi con precipitazione dell'*acido ortosilicico* o *silice idrata* incolora, gelatinosa:

$$Si(OK)^4 + 4HCl = Si(OH)^4 + 4NaCl.$$

Si noti però che se si mette subito un eccesso di acido in una soluzione concentrata di silicato alcalino, l'acido silicico messo in libertà si scioglie, se invece si aggiunge l'acido cloridrico a poco a poco ed agitando, l'acido silicico precipita. Se si evapora a secco il liquido in cui è precipitato l'acido silicico, si ha un residuo che contiene l'*acido metasilicico:*

$$Si(OH)^4 = H^2O + SiO(OH)^2$$

e se questo si calcina a temperatura più alta si trasforma in *silice* insolubile anche negli acidi:

$$SiO(OH)^2 = H^2O + SiO^2.$$

Il sal di fosforo fuso non scioglie la silice e quindi quando si mette un poco di silice o di silicato nella perla del sal di fosforo, le basi, nel caso di silicato, si sciolgono e la silice si separa e nuota nella perla limpida in forma di granello bianco che ha conservato la forma del pezzettino di sostanza impiegata e che perciò si dice *scheletro di silice*. È questa una buona reazione per riconoscere la silice e i silicati. I silicati agiscono sulla perla del sal di fosforo nel modo seguente:

$$2NaPO^3 + CaSiO^3 = CaNa^2P^2O^7 + SiO^2.$$

Pel modo di comportarsi [illegible] silice ed [illegible] silice poi si [illegible] lubilità negli acidi [illegible] fato acido di potassio [illegible] bollenti [illegible] fluoridrico [illegible] dall'acido [illegible]

Acido fluoridrico e fluoruri [illegible] l'acqua [illegible] il 18-20 % [illegible] Attacca [illegible] fluoruro di [illegible]

[illegible]

[illegible] il vetro intaccato, opaco, corroso, nei [illegible]

[illegible] i fluoruri mescolan- [illegible] trattando la miscela con [illegible] si produce dell'acido [illegible] acido solforico sul fluo- [illegible] subito reagisce sulla [illegible] fluoruro di silicio:

[illegible]

[illegible] è incoloro, non intacca [illegible] contatto dell'acqua si de- [illegible] idrata e dell'acido [illegible]

[illegible]

[illegible] dell'acqua si avrà un [illegible]

[illegible] munito di un tappo [illegible] corrente di aria [illegible] concentrato, me- [illegible] svelare delle pic- [illegible]

Acido borico [illegible] — L'acido borico è un [illegible] in lamine; [illegible] acido metaborico:

[illegible]

[illegible]

[illegible] le sue soluzioni [illegible] rosso bruno la [illegible] sono solubili nel- [illegible] carta di tor- [illegible] sono poco solubili [illegible] borati sono decom- [illegible] in libertà l'acido [illegible]

[illegible] borati alcalini [illegible] il bario dando *bo-* [illegible]

[illegible] precipitato bianco [illegible] acido nitrico.

[illegible] nell'alcol, questo [illegible] Se si vuol ricer- [illegible] tratta questo con [illegible] aggiunge dell'alcol [illegible] borico messo in [illegible] acceso, brucia con [illegible] posto su un filo di [illegible] del gas; se si [illegible] fluosilicico ed [illegible] del gas.

[illegible] per aggiunta di [illegible] di curcuma in [illegible] di ammonio o di [illegible] ricompare il color

osso se si bagna la carta coll'acido cloridrico. È questa una reazione molto sensibile.

Acido ossalico: $\begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array} + 2H^2O$. — L'acido ossalico è un acido bibasico che cristallizza in prismi od in aghi incolori, di sapore acidissimo, solubili nell'acqua. Forma *ossalati neutri*, ad esempio: $\begin{array}{c}COOK\\|\\COOK\end{array}$ ed *ossalati acidi:* $\begin{array}{c}COOK\\|\\COOH\end{array}$; può formare anche dei sali più acidi, come ad esempio il quadriossalato di potassio che risulta dalla combinazione di una molecola di acido ossalico con una di ossalato acido:

$$\begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array} + \begin{array}{c}COOK\\|\\COOH\end{array}.$$

L'acido ossalico scaldato a 100° fonde nella sua acqua di cristallizzazione e a temperatura più alta si scompone.

Gli ossalati sono generalmente ben cristallizzati; alcuni, specialmente gli ossalati neutri, si sciolgono bene nell'acqua, gli ossalati acidi si sciolgono meno: quelli dei metalli pesanti, che sono, in generale, poco o nulla solubili nell'acqua, si sciolgono negli acidi. Gli ossalati alcalini e quelli di calcio e di stronzio scaldati moderatamente si decompongono in ossido di carbonio e carbonato:

$$CaC^2O^4 = CaCO^3 + CO;$$

nel caso degli ossalati di calcio e di stronzio a temperatura elevata il carbonato si decompone in ossido e anidride carbonica:

$$CaCO^3 = CO^2 + CaO.$$

Gli ossalati dei metalli pesanti invece, secondo la natura del metallo, dànno come residuo o l'ossido metallico od il metallo ridotto.

1) La soluzione dell'acido ossalico o degli ossalati trattata con cloruro di calcio o anche con solfato di calcio o acqua di calce dànno un precipitato bianco cristallino di ossalato calcare non solubile nell'acido acetico, solubile facilmente nell'acido cloridrico. L'aggiunta di ammoniaca favorisce la precipitazione dell'acido ossalico coi sali di calcio.

2) Scaldando in un tubo un poco d'acido ossalico od un ossalato con un eccesso di acido solforico concentrato, si osserva effervescenza e sviluppo di una miscela di ossido di carbonio (che brucia con fiamma azzurra) e di anidride carbonica (che intorbida l'acqua di calce):

$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O.$$

3) L'acido ossalico od un ossalato mescolato con poco biossido di manganese, poi con poca acqua ed alcune goccie di acido solforico produce una vera effervescenza dovuta a sviluppo di anidride carbonica. La reazione è quantitativa; l'ossigeno sviluppato dalla reazione tra l'acido solforico ed il biossido di manganese ossida completamente l'acido ossalico trasformandolo in anidride carbonica ed acqua:

$$C^2H^2O^4 + O = 2CO^2 + H^2O.$$

4) Le soluzioni dell'acido ossalico o di un ossalato precipitano coll'acetato di piombo dando ossalato di piombo.

Gruppo II.

Alogeni, e Acidi: cloridrico, ipocloroso, bromidrico, jodidrico, solfidrico e cianidrico.

Cloro, acido cloridrico e acido ipocloroso. — Crediamo utile accennare prima alle reazioni e caratteri del cloro libero, poi diremo dell'acido cloridrico e cloruri e dell'acido ipocloroso e ipocloriti.

Cloro libero. — Le reazioni e i caratteri che possono servire a riconoscere il cloro libero sono i seguenti:

1) Il cloro è un gas di colore giallo verdastro che si scioglie nell'acqua, con colore verdastro (*acqua di cloro*). Se però è in piccola quantità e mescolato all'aria od è in soluzione diluita, il colore non si manifesta.

2) Ha odore speciale, acuto, che irrita gli organi della respirazione.

3) Messo in contatto di una soluzione di joduro potassico cui fu aggiunto un poco di salda d'amido, colora la soluzione in azzurro, perchè decompone il joduro mettendo in libertà il jodo che colora l'amido:

$$2KJ + Cl^2 = 2KCl + J^2.$$

4) Una carta di tornasole umida immersa nel gas o nella soluzione contenente cloro, si decolora.

L'acqua di cloro agisce anche come ossidante:

$$Cl^2 + H^2O = 2HCl + O$$

ed in questo senso agisce su molte materie coloranti quali il tornasole, l'indaco, ecc.

5) La soluzione di cloro scioglie una fogliolina d'oro dando tricloruro di oro.

6) Col nitrato d'argento dà precipitato bianco caseoso, di cloruro d'argento AgCl, insolubile nell'acqua e nell'acido nitrico, anche bollente, solubile nell'ammoniaca.

Acido cloridrico e cloruri. — L'acido cloridrico è incoloro, fuma all'aria se è concentrato, è monobasico, ha reazione fortemente acida. Molti metalli sono sciolti dall'acido cloridrico trasformandosi in cloruro con sviluppo di idrogeno:

$$Zn + 2HCl = ZnCl^2 + H^2.$$

I *cloruri* sono sali tutti più o meno solubili nell'acqua, eccetto i cloruri di argento e mercuroso (ca-

[illegible] liando acido cloridrico e [illegible] dando anidride [illegible] reagendo coll'anidride

[illegible] $+ H^2O$.

[illegible] arrivare a [illegible] poco d'acqua [illegible] *acido cromico:*

[illegible] $= 2HCl + CrO^2 \langle^{OH}_{OH}$

[illegible] I jeduri [illegible] danno un [illegible]

[illegible] cloridrico [illegible] diluito [illegible] AgCl bianco, [illegible]

[illegible] $+ HNO^3$.

[illegible] lavato, [illegible] senza [illegible] riscaldamento [illegible] posizione [illegible] d'ar- [illegible] riscaldamento

[illegible] acido [illegible]

[illegible] $+ 2HCl$.

[illegible] l'acido

[illegible]

[illegible] l'argento:

[illegible] $2HCl + Ag^2$

[illegible] 50 [illegible] solu- [illegible] d'ar- [illegible]

[illegible] di [illegible] di [illegible] bol- [illegible] d'acqua [illegible] alterazioni profonde

ari e in certi casi in belle tavole rombiche
s).

Col nitrato mercuroso dànno un precipitato
li cloruro mercuroso o calomelano:

$$.Cl + Hg^2(NO^3)^2 = 2NaNO^3 + Hg^2Cl^2.$$

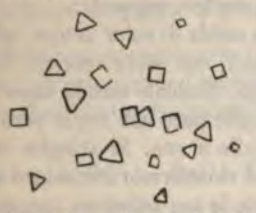


Fig. 59. — Cloruro d'argento (200 diam.).

Fig. 60. — Cloruro d'argento.

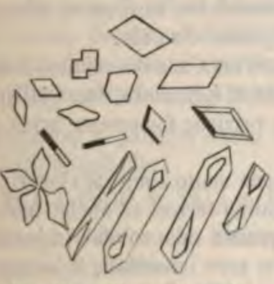


Fig. 61. — Cloruro di piombo.

Fig. 62. — Cloruro di piombo.

ipocloroso: HClO. — L'acido ipocloroso è
monobasico molto instabile, energico ossi-

Gl'ipocloriti sono composti facilmente solu-
'acqua, che si alterano facilmente sviluppando
pecialmente per l'aggiunta di un acido anche
diluito sviluppano gas cloro:

$$aClO + 2HCl = NaCl + H^2O + Cl^2.$$

ro che si sviluppa può riconoscersi ai carat-
abbiamo descritti pel cloro libero.

2) Col nitrato d'argento in piccola quantità dànno un precipitato bianco, di cloruro d'argento insieme a clorato d'argento:

$$3NaOCl + 3AgNO^3 = 2AgCl + AgClO^3 + 3NaNO^3.$$

Con eccesso di reattivo il precipitato diventa bruno per deposito di ossido d'argento (perchè gli ipocloriti contengono sempre alcali liberi) ma acidulando con acido nitrico il precipitato ridiventa bianco.

3) Gl'ipocloriti hanno azione ossidante e trattati con un sale manganoso (cloruro manganoso o carbonato di manganese) dànno un precipitato bruno di perossido di manganese idrato:

$$NaOCl + H^2O + MnCO^3 =$$
$$= MnO^2.H^2O + CO^2 + NaCl.$$

4) Scolorano la tintura d'indaco ed il tornasole, specialmente in presenza di un acido.

5) Trattati con nitrato di piombo dànno un precipitato bianco che rapidamente passa al giallo, bruno e quasi nero; meglio aiutando la reazione col calore. Si forma biossido di piombo: PbO^2.

Bromo e acido bromidrico. - Bromo libero. — Il bromo libero ha colore rosso scuro ed i suoi vapori sono pure rossi ed hanno odore speciale irritante; i vapori di bromo decolorano la carta di tornasole. Si scioglie nel solfuro di carbonio, nell'etere, nel cloroformio con colore variante dal giallo al rosso secondo la quantità di bromo sciolta. Se si tratta con questi solventi una soluzione acquosa di bromo l'acqua perde il bromo che viene esportato dai detti solventi.

Acido bromidrico. — L'acido bromidrico è un gas incoloro, che fuma all'aria, solubilissimo nell'acqua, come l'acido cloridrico, dando un liquido incoloro acidissimo. Coll'ammoniaca manda fumi bianchi, densi, per formazione di bromuro di ammonio.

L'acido bromidrico: HBr forma i *bromuri*; questi sono sali generalmente incolori e solubili, però sono insolubili i bromuri di argento e mercuroso, ed il bromuro di piombo è poco solubile. Resistono bene all'azione del calore senza decomporsi.

I bromuri si possono riconoscere colle tre serie di reazioni seguenti:

1) *Reazioni nelle quali si mette in libertà il bromo:*

a) La soluzione di acido bromidrico o di un bromuro trattata con acqua di cloro, non in grande eccesso, e aggiunta a poco a poco, mette in libertà il bromo, secondo la reazione seguente:

$$2MeBr + Cl^2 = 2MeCl + Br^2.$$

Il liquido quindi si colora in giallo o in rossastro secondo la quantità di bromo, o anche resta quasi incoloro se la quantità è piccolissima; si dibatte il liquido con alcune goccie di solfuro di carbonio che

3) Riscaldando un joduro con biossido di manganese ed acido solforico, oppure con bicromato potassico ed acido solforico, si mette in libertà del jodo in forma di vapori violetti:

$$2KJ + MnO^2 + 3H^2SO^4 =$$
$$= 2KHSO^4 + MnSO^4 + J^2 + 2H^2O.$$

b) Reazioni per precipitazione:

1) Trattando con nitrato d'argento la soluzione di un joduro si ottiene un precipitato giallo di joduro di argento:

$$KJ + AgNO^3 = AgJ + KNO^3.$$

Perchè il joduro d'argento si separi bene bisogna che il nitrato d'argento sia in eccesso.

Il joduro d'argento alla luce diventa violaceo, poi annerisce. È pochissimo solubile nell'ammoniaca, è insolubile nell'acido nitrico diluito, insolubile nella soluzione, anche bollente, di sesquicarbonato di ammonio.

2) Col cloruro mercurico dànno un precipitato rosso di joduro mercurico:

$$HgCl^2 + 2KJ = HgJ^2 + 2KCl.$$

Solubile tanto in un eccesso di cloruro mercurico quanto in un eccesso di joduro potassico.

3) Col nitrato mercuroso dànno un precipitato giallo verdastro di joduro mercuroso:

$$Hg^2(NO^3)^2 + 2KJ = Hg^2J^2 + 2KNO^3.$$

4) Col cloruro di palladio dànno un precipitato nero di joduro di palladio:

$$2KJ + PdCl^2 = 2KCl + PdJ^2.$$

5) Coll'acetato di piombo dànno un precipitato giallo di joduro di piombo.

Acido solfidrico: H^2S. — Il solfo forma coll'idrogeno due composti:

H^2S acido solfidrico;
H^2S^2 bisolfuro d'idrogeno.

Solo l'acido solfidrico e i solfuri che ne derivano hanno importanza per noi.

Reazioni dell'acido solfidrico e dei solfuri metallici. — L'acido solfidrico è un gas incoloro, solubile nell'acqua, con odore di uova putride. È solubile nell'acqua e la soluzione ha gli stessi caratteri chimici del gas.

Il gas acido solfidrico brucia con fiamma azzurra producendo anidride solforosa e acqua:

$$H^2S + O^3 = H^2O + SO^2.$$

L'acido solfidrico è decomposto dal cloro, bromo, jodio, acido solforoso, acido nitrico, dal cloruro ferrico, come pure dall'ossigeno dell'aria, con deposito di solfo. Ad esempio:

$$H^2S + Cl^2 = 2HCl + S$$
$$H^2S + FeCl^3 = FeCl^2 + HCl + S.$$

La soluzione di acido solfidrico si decompone all'aria producendo non solo deposito di solfo, ma anche dell'acido solforico:

$$H^2S + O = H^2O + S$$
$$H^2S + 2O^2 = H^2SO^4.$$

L'acido solfidrico funziona come acido bibasico e fornisce dei solfuri neutri e dei solfuri acidi o solfidrati:

$K.SH$ solfidrato di potassio;
$K^2.S$ solfuro di potassio;
$NH^4.SH$ solfidrato di ammonio;
$(NH^4)^2S$ solfuro di ammonio.

I solfuri e solfidrati alcalini e alcalino-terrosi sono solubili nell'acqua e trattati con un acido sviluppano gas solfidrico:

$$K^2S + 2HCl = 2KCl + SH^2.$$

I polisolfuri (ad es. K^2S^5) sviluppano anch'essi cogli acidi del gas solfidrico ma inoltre depositano del solfo.

I solfuri dei metalli pesanti sono insolubili nell'acqua e per l'azione degli acidi si comportano in modo diverso secondo i vari casi.

L'acido solfidrico ed i solfuri dànno le reazioni caratteristiche seguenti:

1) L'acido solfidrico libero, allo stato di gas od in soluzione precipita in nero i sali d'argento e di piombo. La soluzione più conveniente da adoperarsi è quella dell'acetato di piombo in un eccesso di potassa. Una carta bagnata con soluzione di acetato di piombo annerisce anche per traccie di gas solfidrico.

2) Aggiungendo alla soluzione d'acido solfidrico, dell'acido cloridrico concentrato e una piccola quantità di solfato di paramidodimetilanilina:

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} NH^2 \\ N(CH^3)^2 \end{matrix}\right.$$

e poi una goccia o due di una soluzione diluita di cloruro ferrico ottiensi dopo alcuni minuti una bella colorazione azzurra che cresce col tempo. La materia colorante prodotta è il *bleu di metilene:*

$$C^{16}H^{18}N^3S.Cl.$$

Per 1 litro di acqua contenente una minima traccia di gas solfidrico occorrono 20 cm³ di HCl concentrato, un granello di solfato di paramidodimetilanilina e 2 goccie di soluzione diluita di cloruro ferrico (Em. Fischer).

3) La maggior parte dei solfuri scaldati fuori del contatto dell'aria non si scompongono, i polisolfuri però sviluppano del solfo che si condensa nel tubo in goccie rosse che poi per raffreddamento solidificano in massa gialla. Riscaldati in un tubo aperto ai due estremi in modo da avere una corrente d'aria, sviluppano gas solforoso: SO^2 prodotto dall'ossidazione del solfo.

4) Le soluzioni dei solfuri alcalini e alcalino-terrosi trattate con soluzione di nitroprussiato sodico: ($Fe(NO)(CN)^5Na^2 + 2H^2O$) dànno una colorazione violetta, che scompare dopo un certo tempo. L'H^2S libero non dà questa reazione.

5) Fondendo un poco di solfuro con della potassa caustica in un cucchiaio di platino, poi sciogliendo in poca acqua ed immergendovi una lamina di argento o una moneta d'argento, e si scalda, l'argento annerisce per formazione di Ag^2S. Si pulisce poi il pezzo d'argento sfregandolo con un pezzo di pelle e della calce in polvere (Kobell).

6) Molti solfuri che non sono intaccati dall'acido cloridrico (eccetto il realgar, l'orpimento ed il solfuro di molibdeno) mescolati con ferro in polvere purissimo (ferro ridotto coll'idrogeno) privo di solfo e poi trattati con acido cloridrico a 1,124 dànno sviluppo di acido solfidrico; meglio si può fare adoperando polvere di magnesio e acido cloridrico diluito.

Acido cianidrico: HCN. — L'acido cianidrico è un composto che funziona da acido debole; forma de' sali detti *cianuri* o *cianidrati* i quali hanno tendenza a combinarsi fra loro formando i cosidetti *cianuri doppî*.

I cianuri alcalini ed alcalino-terrosi sono solubili nell'acqua; quelli dei metalli pesanti, ad eccezione del cianuro mercurico, sono insolubili. I cianuri alcalini ed alcalino-terrosi, sia per evaporazione della loro soluzione o meglio facendovi passare una corrente d'aria, anche privata d'anidride carbonica, lasciano sfuggire dell'acido cianidrico. L'anidride carbonica decompone facilmente i cianuri con sviluppo di acido cianidrico; i vasi entro cui sono conservati il cianuro di potassio, il cianuro di ammonio, ecc., hanno sempre odore di acido cianidrico. I cianuri dei metalli alcalini, alcalino-terrosi ed alcuni dei metalli pesanti (quali quelli di zinco e di piombo) sono decomposti già a freddo dagli acidi minerali diluiti con sviluppo di acido cianidrico. Alcuni cianuri dei metalli pesanti, ad esempio il cianuro d'argento, sono attaccati dall'acido cloridrico con sviluppo d'acido cianidrico, ma non dall'acido nitrico a freddo.

I cianuri dei metalli pesanti, come ad esempio il cianuro d'argento, si sciolgono nei cianuri alcalini dando dei cianuri doppî:

$$AgCN + KCN = AgCN.KCN.$$

I cianuri alcalini per l'azione del calore, fuori del contatto dell'aria, non si scompongono, però in contatto dell'aria e meglio con un ossidante, quale, ad esempio, il biossido di manganese, si ossidano trasformandosi in cianato:

$$KCN + O = KCNO.$$

I cianuri dei metalli pesanti invece si scompongono per l'azione del calore dando prodotti diversi secondo i casi. Ad esempio, i cianuri d'argento e di mercurio si decompongono in metallo, cianogeno e paracianogeno. Il cianuro di ferro dà invece cianogeno e carburo di ferro. Alcuni cianuri dei metalli pesanti si scompongono già a temperatura ordinaria sviluppando cianogeno e dando un cianuro più stabile; ad esempio, il cianuro rameico appena formato si decompone in cianuro rameoso e cianogeno:

$$2Cu(CN)^2 = Cu^2(CN)^2 + (CN)^2.$$

I cianuri alcalini fatti bollire coi polisolfuri alcalini o fusi con solfo si trasformano in solfocianati:

$$KCN + S = KCNS.$$

I cianuri semplici, eccetto il cianuro di mercurio, dànno tutte le reazioni speciali del metallo che contengono.

Sono tutti più o meno venefici.

L'acido cianidrico ed i cianuri si riconoscono colle reazioni speciali seguenti:

1) Il nitrato d'argento versato in una soluzione d'acido cianidrico o di un cianuro dà un precipitato bianco di cianuro d'argento: AgCN, solubile nel cianuro di potassio dando un cianuro doppio:

$$AgCN.KCN$$

solubile nell'ammoniaca, insolubile nell'acido nitrico a freddo, solubile nell'acido nitrico bollente. Il precipitato raccolto, lavato e disseccato, se si scalda entro tubetto d'assaggio svolge cianogeno con odore di mandorle amare e che brucia con fiamma porporina.

2) Se alla soluzione di un cianuro alcalino od a quella di acido cianidrico, alcalinizzata con lieve eccesso di potassa caustica si aggiunge alcune goccie di una soluzione diluita di un sale ferroso contenente una piccolissima quantità di sale ferrico, quale solfato ferrico o cloruro ferrico, ottiensi un precipitato verde azzurrastro formato dalla miscela di azzurro di Prussia e idrato ferroso-ferrico; acidulando dopo pochi momenti il liquido con acido cloridrico, questo scioglie l'idrato ferroso-ferrico e lascia indisciolto il bleu di Prussia, che si deposita subito se la quantità di acido cianidrico non era minima, mentre con piccolissima quantità di acido cianidrico il liquido rimane verde ed a poco a poco deposita la polvere azzurra di bleu di Prussia; è bene operare in una cassulina di porcellana sul cui fondo bianco si vede anche una traccia di precipitato azzurro.

La reazione avviene in questo modo: prima cogli alcali si forma il cianuro di potassio:

$$KOH + HCN = H^2O + KCN$$

l'eccesso di alcali agisce sul sale ferroso-ferrico, precipita dell'idrato ferroso e dell'idrato ferrico e da ciò il colore verdastro del precipitato; l'idrato ferroso agisce sul cianuro di potassio dando ferrocianuro di potassio:

$$6KCN + Fe(OH)^2 = Fe(CN)^6K^4 + 2KOH.$$

Acidulando il liquido si scioglie l'eccesso di idrato ferroso-ferrico e si rigenera il cloruro ferrico il quale, agendo col ferrocianuro, fornisce il bleu di Prussia insolubile nell'acido cloridrico:

$$3Fe(CN)^6K^4 + 4FeCl^3 = [Fe(CN)^6]^3Fe^4 + 12KCl.$$

Questa reazione è caratteristica dell'acido cianidrico; è ancora sensibile a 1 per 50,000 e anche più.

3) *Reazione di Liebig*. — È basata sulla trasformazione dei cianuri in solfocianati.

Si tratta la soluzione del cianuro alcalino o quella dell'acido cianidrico previa aggiunta di una goccia di soluzione diluita di soda o potassa caustica, con solfuro di ammonio giallo e si scalda entro cassula a b. m. sino a che si abbia un residuo secco. Questo residuo, che conterrà un solfocianato alcalino, si scioglie in poca acqua, si acidula con acido cloridrico e si tratta con alcune goccie di cloruro ferrico diluito; si avrà colorazione rosso-sangue di solfocianato ferrico.

Il solfuro di ammonio giallo che contiene del bisolfuro di ammonio reagisce col cianuro alcalino, producendo solfocianato e solfuro ammonico neutro:

$$KCN + (NH^4)^2S^2 = KCNS + (NH^4)^2S.$$

Il solfocianato alcalino reagisce poi col cloruro ferrico.

Questa reazione è molto sensibile, svela ancora 1 p. di acido cianidrico in 4,000,000 p. d'acqua.

4) Si bagna una listerella di carta con soluzione alcolica al 3-4 $^0/_0$ di resina di guaiaco, si lascia svaporare l'alcol, poi si bagna con soluzione di solfato di rame diluita all'1 per 500. Questa carta, esposta all'aria contenente vapori di acido cianidrico, si colora in azzurro (Pagenstecher, Schönbein). La reazione è sensibilissima, quasi come quella di Liebig, ma non è caratteristica, perchè la carta guaiaco-rameica si colora in azzurro anche coi vapori di ammoniaca, acido nitroso, ozono, perossido d'idrogeno, vapori di bromo, di cloro e di jodo. La reazione fatta nella soluzione acquosa ha ancor meno valore.

5) Secondo Vortmann è buonissima la reazione seguente per la ricerca di piccolissima quantità di acido cianidrico, fondata sulla trasformazione dell'acido cianidrico in nitroprussiato. Si tratta il liquido con alcune goccie di soluzione di nitrito potassico con 2-4 goccie di cloruro ferrico, poi con acido solforico diluitissimo e si scalda all'ebollizione. Lasciato raffreddare, si tratta con alcune goccie di ammoniaca per precipitare l'eccesso di ferro, si filtra e si saggia il filtrato con 1-2 goccie di soluzione diluitissima incolora di solfuro di ammonio. Una colorazione violetta, che dopo alcuni minuti passa all'azzurro, poi al verde e giallo, indica la presenza di acido cianidrico. Se la quantità di acido cianidrico è estremamente piccola, si ha colorazione verde azzurrastra che passa subito al giallo verdiccio. Questa reazione è ancora sensibile per 1 p. di acido cianidrico in 312,500 p. d'acqua.

6) Se ad una soluzione non troppo diluita di un cianuro alcalino si aggiunge un poco di soluzione di acido picrico, e si fa bollire, il liquido si colora in rosso sangue. Si forma del picrociaminato o isopurpurato di potassio: $C^8H^4KN^5O^6$. La reazione è poco sensibile e non vale per soluzioni molto diluite di cianuri. Però, essendochè i ferrocianuri non dànno questa reazione, può servire a distinguere i cianuri dai ferrocianuri.

7) Se si tratta una soluzione diluita di acido cianidrico con soluzione d'acetato di rame, poi con un egual volume di soluzione d'acido solforoso e si neutralizza la miscela con ammoniaca, ottiensi un precipitato bianco di cianuro rameoso: $Cu^2(CN)^2$.

Acido ferrocianidrico: $Fe(CN)^6H^4$. — Acido incoloro cristallino, tetrabasico, solubile nell'acqua. I ferrocianuri alcalini e alcalino-terrosi sono solubili, gli altri sono insolubili. Scaldati si decompongono. I ferrocianuri alcalini non sono decomposti dall'acido carbonico.

Le soluzioni dell'acido ferrocianidrico o dei ferrocianuri dànno col cloruro ferrico un precipitato azzurro di *bleu di Prussia* (V. sopra pag. 51).

Col solfato di rame dànno un precipitato rosso mattone di ferrocianuro di rame (V. pag. 48).

Col nitrato d'argento dànno un precipitato bianco di *ferrocianuro d'argento* $Fe(CN)^6Ag^4$ insolubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca, a freddo.

I ferrocianuri dei metalli pesanti, insolubili, scaldati con potassa o con soda dànno un ferrocianuro alcalino solubile e ossido metallico che se è insolubile negli alcali rimane come residuo insolubile; tale è il caso del ferrocianuro ferrico o bleu di Prussia che colla potassa dà ferrocianuro di potassio e idrato ferrico:

$$[Fe(CN)^6]^3Fe^4 + 12KOH =$$
$$= 3Fe(CN)^6K^4 + 4Fe(OH)^3.$$

Acido ferricianidrico: $FeCy^6H^3$. — È un acido tribasico a cui corrispondono i *ferricianuri:*

$$FeCy^6Me^3.$$

I ferricianuri alcalini sono solubili. Il *ferricianuro di potassio* o *prussiato rosso:* $FeCy^6K^3$ è in cristalli di color rosso granato.

Le soluzioni di ferricianuri dànno le reazioni seguenti:

Col cloruro ferrico non precipitano in azzurro ma col *solfato ferroso* dànno un precipitato azzurro di *bleu di Turnbull* (V. pag. 50).

Col solfato di rame dànno un precipitato verde giallastro di ferricianuro di rame, insolubile nell'acido cloridrico.

Col nitrato d'argento dànno un precipitato rosso ranciato di ferricianuro d'argento, insolubile nell'acido nitrico, solubilissimo nell'ammoniaca.

Gruppo III.

Acidi: nitrico, nitroso, clorico.

Acido nitrico. — L'acido nitrico è un acido monobasico che forma i *nitrati*. I nitrati *neutri* sono sali generalmente ben cristallizzati, solubili nell'acqua. I nitrati *basici* sono generalmente insolubili nell'acqua (esempio nitrato basico di bismuto). Scaldati al rosso vivo tutti i nitrati si decompogno. I nitrati alcalini scaldati si decompongono sviluppando prima dell'ossigeno e trasformandosi in nitriti, che scaldati ulteriormente si decompongono anch'essi. I nitrati dei metalli pesanti (piombo, rame, ecc.) scaldati sviluppano vapori rossi. I nitrati scaldati al cannello sul carbone *deflagrano*.

Le soluzioni dei nitrati dànno le reazioni seguenti:

1) Con un poco di tornitura di rame ed acido solforico sviluppano biossido d'azoto che in contatto dell'aria produce vapori rossi di iponitride. L'acido solforico mette in libertà dal nitrato l'acido nitrico il quale col rame agisce nel modo seguente:

$$3Cu + 8HNO^3 = 3Cu(NO^3)^2 + 2NO + 4H^2O$$

ed il biossido d'azoto coll'ossigeno dell'aria dà l'iponitride: $2NO + O^2 = N^2O^4$.

2) Trattando la soluzione di un nitrato con circa un egual volume d'acido solforico concentrato, e raffreddando, si ha un liquido che contiene acido nitrico libero; versando adagio adagio una soluzione di solfato ferroso in modo che i due liquidi non si mescolino, si osserva nella zona di contatto un anello bruno o nero, dovuto ad una combinazione del biossido d'azoto col solfato ferroso. Meglio se prima di aggiungere il solfato ferroso si mette nel liquido acido un poco di tornitura di rame.

3) L'acido nitrico decolora la tintura d'indaco; quindi aggiungendo alla soluzione d'un nitrato dell'acido solforico poi un poco di tintura d'indaco, questa si decolora. L'acido nitrico agisce sulla materia colorante azzurra dell'indaco detta *indigotina* e la trasforma in *isatina:*

$$\underbrace{3C^{16}H^{10}N^2O^2}_{\text{Indigotina}} + 4HNO^3 = \underbrace{6C^8H^5NO^2}_{\text{Isatina}} + 4NO + 2H^2O.$$

4) L'acido nitrico colora in rosso la brucina; egualmente la soluzione dei nitrati, se prima di aggiungere la brucina, si tratta il liquido con acido solforico. Si può fare la reazione nel modo seguente: in una piccola cassula si mettono alcuni cristalli di brucina che si tratta con acido solforico puro; se alla soluzione si aggiunge una goccia di liquido contenente dell'acido nitrico o un nitrato si produce una bella colorazione rossa.

5) Se ad un nitrato si aggiunge della potassa caustica concentrata, poi un pezzetto d'alluminio o un poco d'una miscela di zinco e limatura di ferro e si scalda blandemente, si sviluppa dell'*ammoniaca* che si riconosce facilmente. L'idrogeno nascente sviluppato dal metallo sciolto dalla potassa:

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)^2 + H^2$$

riduce l'acido nitrico trasformandolo in ammoniaca:

$$HNO^3 + 4H^2 = NH^3 + 3H^2O.$$

Acido nitroso: HNO^2. — L'acido nitroso o azotoso non si conosce libero ma solamente allo stato salino (nitriti) o in soluzione acquosa ma impuro. Quando si tratta l'amido o l'anidride arseniosa con acido nitrico si sviluppa dell'anidride nitrosa che raccolta in acqua ghiacciata si trasforma in acido nitroso: $N^2O^3 + H^2O = 2HNO^2$, ma per poco che si riscaldi l'acido nitroso si decompone in acido nitrico e biossido d'azoto:

$$3HNO^2 = HNO^3 + H^2O + 2NO.$$

I nitriti si ottengono riducendo i nitrati.

1) I nitriti trattati con un acido sviluppano biossido d'azoto e quindi i vapori rossi. Aggiungendo alla soluzione dei nitriti un sale ferroso si colora il liquido in rosso bruno che diventa intensamente bruno per aggiunta di un acido.

2) Se si acidula il liquido contenente il nitrito con poco acido solforico diluito, poi si aggiunge un poco di colla d'amido e alcune goccie di soluzione di joduro di potassio purissimo si ha colorazione azzurra, perchè l'acido nitroso decompone il joduro di potassio mettendo in libertà il jodo (V. pag. 72).

3) Se alla soluzione contenente anche traccia di un nitrito, acidulata con acido solforico, si aggiunge un poco di cloridrato di metafenilendiamina:

$$C^6H^4(NH^2)^2.2HCl$$

ottiensi colorazione gialla; giallo-bruna se la quantità del nitrito è più che in traccie; in questa reazione si forma una materia colorante detta *bruno di Bismarck* (*reazione di Griess*):

$$2\left(C^6H^4\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH^2\end{matrix}\right) + HNO^2 = C^6H^4\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown N = N.C^6H^3(NH^2)^2\end{matrix} + 2H^2O.$$

Questa reazione è sensibilissima e caratteristica.

4) Anche più sensibile, e caratteristica, è la reazione dei nitriti coll'acido solfanilico: si acidula il liquido con poco acido solforico diluito poi si ag-

giunge una soluzione di acido solfoanilico e dopo pochi momenti una soluzione di solfato di α naftilamina. Si avrà una colorazione rosa o rossa più o meno intensa secondo la quantità del nitrito (*reazione di Griess*) (V. più avanti **Acque potabili**).

5) Una buona reazione dei nitriti è anche quella di Schaeffer basata sulla trasformazione del ferrocianuro di potassio in ferricianuro, in presenza di acido acetico e di acido nitroso:

$$K^4FeCy^6 + HNO^2 + CH^3COOH =$$
$$= K^3FeCy^6 + CH^3COOK + H^2O + NO.$$

Alla soluzione del nitrito s'aggiunge un egual volume di acido acetico al 10 %, poi alcune goccie di ferrocianuro potassico al 5 %; si avrà una bella colorazione gialla.

Acido clorico: $KClO^3$. — L'acido clorico non si conosce che in soluzione; è un acido instabile che agisce come ossidante energico; monobasico.

I clorati sono sali incolori, cristallizzati, solubili nell'acqua. Hanno tendenza a perdere il loro ossigeno ed agiscono come ossidanti.

1) Scaldati, si decompongono sviluppando dell'ossigeno (riconoscibile avvicinando al tubo un fuscellino con un estremo in ignizione) e trasformandosi in cloruro:

$$KClO^3 = KCl + O^3.$$

2) Le soluzioni dei clorati non precipitano col nitrato d'argento: però se si calcina un poco del sale solido in modo da trasformarlo in cloruro allora la soluzione di questo precipita col nitrato d'argento. Il nitrato d'argento è reattivo del cloro, quindi agisce sul cloruro di potassio perchè questo in soluzione è decomposto nei suoi joni:

$$\overset{+}{K} \;\; . \; . \; . \; . \; . \; . \;\; \overset{-}{Cl}$$

non agisce sui clorati perchè in soluzione sono decomposti nei loro joni che sono costituiti da:

$$\overset{+}{K} \;\; . \; . \; . \; . \; . \; . \;\; \overset{-}{ClO^4}$$

e il gruppo $\overset{-}{ClO^4}$ non agisce col nitrato d'argento.

3) Scaldando la soluzione di un clorato con acido cloridrico si sviluppa del cloro:

$$KClO^3 + 6HCl = KCl + 3H^2O + 3Cl^2.$$

4) Se si tratta a freddo un clorato con acido solforico si colora in giallo, sviluppando un gas giallo (ClO^2).

5) I clorati, in piccolissima quantità, scaldati sul carbone col cannello ferruminatorio deflagrano; l'ossigeno del clorato brucia il carbone. La deflagrazione è più viva e rapida che non coi nitrati.

Gruppo IV.

Acidi organici (1): **formico, acetico, acido tricloroacetico, solfocianico, meconico, lattico, benzoico, succinico, tartarico, citrico, malico, salicilico, tannico, urico.**

Acido formico: H.COOH. — L'acido formico è un acido monobasico assai energico; scioglie il ferro, lo zinco, ecc., con sviluppo di idrogeno; ha affinità maggiore che non l'acido acetico. I formiati in generale sono solubili, ma, spesso, meno degli acetati corrispondenti; il formiato di piombo è poco solubile. Scaldando cautamente i formiati alcalini si decompongono in ossalato e idrogeno e se si protrae il riscaldamento si sviluppa ossido di carbonio e rimane un carbonato.

L'acido formico ed i formiati si riconoscono per le reazioni seguenti:

1) Le soluzioni dei formiati trattate con nitrato d'argento dànno un precipitato bianco di formiato d'argento che annerisce dopo poco tempo a temperatura ordinaria e più rapidamente scaldando; l'argento ridotto spesso si deposita sotto forma di specchio metallico. Anche l'acido formico libero riduce il nitrato d'argento.

2) Trattando una soluzione d'un formiato con cloruro ferrico si colora in rosso; colore che scompare per aggiunta di acido cloridrico.

3) Scaldando la soluzione di acido formico o di un formiato con cloruro mercurico il liquido si intorbida pel deposito di cloruro mercuroso e si sviluppa anidride carbonica:

$$CH^2O^2 + 2HgCl^2 = CO^2 + 2HCl + Hg^2Cl^2.$$

4) Scaldando l'acido formico con ossido rosso di mercurio la reazione è viva e si sviluppa anidride carbonica facilmente riconoscibile coll'acqua di calce.

5) L'acido formico (ed i formiati) trattato con acido solforico concentrato si decompone in acqua ed ossido di carbonio che brucia con fiamma azzurra:

$$CH^2O^2 = H^2O + CO.$$

L'acido formico ed i formiati si distinguono dunque dall'acido acetico e dagli acetati principalmente per il potere riduttore sui sali metallici e per l'azione dell'acido solforico concentrato.

Acido acetico: $CH^3.COOH$. — L'acido acetico è monobasico e forma, generalmente, dei sali neutri.

Gli acetati alcalini formano anche degli *acetati acidi*, come ad esempio:

$$C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2, \text{ in lamelle.}$$

Molti metalli pesanti quali il ferro, il piombo, il rame, lo zinco e l'alluminio forniscono dei sali neutri e dei *sali basici*; ad esempio:

(1) Gli acidi carbonico, ossalico, cianidrico, ferro e ferricianidrico furono messi nei gruppi precedenti.

$Fe\left\langle\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.$ $\qquad$ $Fe\left\langle\begin{matrix}OH\\OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.$

Acetato neutro di ferro. $\qquad$ Acetato basico di ferro.

L'acido acetico si riconosce al suo odore piccante caratteristico. Bolle a 119°, solido a + 16° e in cristalli incolori, se è anidro. Gli acetati sono generalmente cristallizzabili, solubili nell'acqua ed alcuni anche nell'alcol (acetati di potassio, piombo, sodio, calcio). Gli acetati di argento e mercuroso sono poco solubili. Alcuni acetati sono deliquescenti. Molti acetati (di Cu, Pb, ecc.) distillati a secco danno dell'acetone. Gli acetati si comportano per l'azione del calore diversamente secondo la natura del metallo. Gli acetati alcalini ed alcalino-terrosi danno dell'acetone e residuo carbonoso e carbonato alcalino; gli acetati dei metalli pesanti si decompongono più facilmente, danno prima dell'acido acetico ed un acetato basico, poi a più alta temperatura si decompongono in ossido metallico, anidride carbonica e acetone.

Gli acetati non precipitano col cloruro di bario nè coll'acetato di piombo.

Gli acetati e quindi l'acido acetico si riconoscono alle reazioni seguenti:

1) Trattati con acido solforico concentrato sviluppano acido acetico riconoscibile facilmente all'odore.

2) Con acido solforico e poco alcol sviluppano etere acetico di odore gradevolissimo.

L'etere acetico si forma nel modo seguente:

$$C^2H^5.OH + H^2SO^4 = H^2O + C^2H^5.HSO^4.$$
$$C^2H^5.HSO^4 + C^2H^3O.OH = H^2SO^4 + C^2H^3O.OC^2H^5.$$

3) Gli acetati alcalini secchi, mescolati con anidride arseniosa e scaldati entro piccolo tubo di saggio emettono odore agliaceo nauseabondo dovuto alla formazione dell'ossido di cacodile o liquido fumante del Cadet: $\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\Big>O$, detto anche alkarsina. Per avere questa reazione bisogna che l'acido acetico sia allo stato di acetato alcalino; se non lo è si distilla l'acetato con acido solforico, si neutralizza il distillato con carbonato potassico, si evapora a secco ed il residuo si tratta come fu detto sopra.

4) Gli acetati non precipitano col nitrato d'argento (se non in soluzione concentrata) e questo non si riduce per riscaldamento (differenza da formiati).

5) In soluzione concentrata danno col nitrato mercuroso un precipitato in lamelle splendenti che diventano grigie (Hg) per l'azione del calore.

6) Col cloruro ferrico si colorano in rosso intenso per formazione di acetato ferrico:

$$3C^2H^3NaO^2 + FeCl^3 = 3NaCl + (C^2H^3O^2)^3Fe$$

e la colorazione rossa scompare coll'acido cloridrico e non col cloruro mercurico. Facendo bollire la soluzione rossa si ottiene un precipitato rosso bruno di acetato basico di ferro e odore di acido acetico:

$$Fe(C^2H^3O^2)^3 + H^2O = Fe\left\langle\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2\\OH\end{matrix}\right. + C^2H^3O.OH$$

Acetato basico di ferro.

Acido tricloroacetico: $CCl^3.COOH$. — Cristalli incolori, romboici, deliquescenti. Fonde a 55°, bolle a 195°. Odore debole, reazione acidissima. Solubile in acqua, alcol ed etere.

1) Fatto bollire con potassa forma del carbonato di potassio e sviluppa del cloroformio:

$$CCl^3.COOH + 2KOH = CO^3K^2 + CHCl^3 + H^2O.$$

I tricloroacetati sono sali solubili che già per evaporazione delle loro soluzioni si scompongono.

2) Il cloroformio si riconosce all'odore ed alle altre sue reazioni.

3) Scaldato alla fiamma sull'ossido di rame colora la fiamma in verde azzurro (presenza del cloro).

4) Coagula le soluzioni di albumina.

Solfocianati. — I solfocianati: MeSCN sono sali che corrispondono all'acido solfocianico: HS.CN monobasico. I solfocianati alcalini e alcalino-terrosi sono solubili, molti di quelli dei metalli pesanti sono insolubili. I solfocianati hanno tendenza a formare dei composti doppi. I solfocianati insolubili trattati cogli alcali danno un precipitato di ossido metallico e il liquido contiene i solfocianati alcalini.

Scaldati con potassa sviluppano ammoniaca. Per riscaldamento entro tubo d'assaggio a fuoco diretto si scompongono dando solfuro di carbonio, azoto, cianogeno e lasciano un residuo di solfuro metallico (Wöhler). Ossidati con permanganato di potassio, in soluzione acida, sviluppano acido cianidrico (Péan de Saint-Gilles).

Trattati con acido nitrico forniscono acido solforico e acido cianidrico (Guareschi). Le soluzioni dei solfocianati danno con una miscela di solfato rameico e solfato ferroso un precipitato bianco di solfocianato rameoso: $Cu^2(SCN)^2$.

Col nitrato d'argento danno un precipitato bianco di solfocianato d'argento, difficilmente solubile nell'ammoniaca.

La reazione più caratteristica dei solfocianati è la seguente: col cloruro ferrico, meglio se la soluzione

è acidulata con acido cloridrico, dànno una colorazione rosso sangue dovuta alla formazione di solfocianato ferrico che resta sciolto:

$$FeCl^3 + 3KS.CN = Fe(S\,CN)^3 + 3KCl.$$

La colorazione rossa non scompare coll'acido cloridrico (differenza dagli acetati), ma scompare colla soluzione di cloruro mercurico (differenza dagli acetati e dai meconati): la colorazione rossa scompare anche col cloruro d'oro (differenza dai meconati).

Il *maximum* di colorazione rossa non corrisponde alla equazione precedente; occorre che il solfocianato sia in eccesso, cioè che piccolissima sia la quantità di cloruro ferrico impiegata; il *maximum* di colorazione pare che abbia luogo quando si è formato il sale doppio:

$$Fe(SCN)^3 + 9KS.CN + 4H^2O.$$

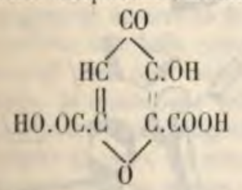
Secondo Magnanini la colorazione è aumentata tanto per l'aggiunta di sale ferrico quanto per l'aggiunta di solfocianato alcalino, ed ammette uno stato di equilibrio quale:

$$FeCl^3 + 3KS.CN \rightleftarrows Fe(S.CN)^3 + 3KCl.$$

Secondo queste ricerche, il metodo di dosare colorimetricamente il ferro col solfocianato potassico non può essere esatto.

Si noterà che la colorazione rossa prodotta dal cloruro ferrico nei solfocianati scompare cogli acidi solforoso e idrosolforoso e coll'iposolfito sodico. Anche i tartrati, citrati e malati alcalini scolorano il solfocianato ferrico.

Acido meconico: $C^7H^4O^7 + 3H^2O$. — L'acido meconico od acido ossipirondicarbonico:



scoperto nell'oppio da Sertürner nel 1806, cristallizza in prismi rombici incolori, poco solubili nell'acqua, solubili nell'alcol; a 100° perde l'acqua di cristallizzazione. Il suo sale di calcio è poco solubile nell'acqua per cui la soluzione alquanto concentrata dei meconati alcalini precipita col cloruro di calcio.

L'acido meconico ed i meconati col cloruro ferrico si colorano in rosso intenso, anche in presenza di acido cloridrico, come i solfocianati, ma a differenza di questi il color rosso non scompare col cloruro mercurico nè col cloruro d'oro.

Acido lattico: $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array}$. — L'acido lattico è un acido-alcol monobasico. Alcuni lattati sono assai solubili nell'acqua e nell'alcol, molti invece vi sono poco solubili, specialmente a freddo; sono insolubili nell'etere.

Il modo migliore di riconoscerlo è di esaminare al microscopio la forma cristallina di alcuni suoi sali e specialmente due: il *lattato di calcio* ed il *lattato di zinco*. Il *lattato di calcio* (fig. 63) è in aghi sottili riuniti in fascetti che si incrociano come due pennelli

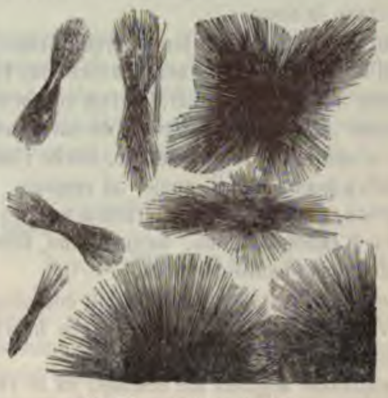


Fig. 63. — Lattato di calcio.

Fig. 64. — Lattato di zinco.

riuniti, oppure anche a rosetta. Il *lattato di zinco* (fig. 64) se si deposita rapidamente si ha in mammelloncini formati da aghi riuniti, se invece la cristallizzazione è lentissima allora si deposita in prismi lunghi, nettissimi, isolati oppure riuniti in croce.

Se si aggiunge una soluzione diluitissima di percloruro di ferro e di fenolo ad un lattato o ad un acido lattico si ha una bella colorazione gialla (reazione di Uffelmann).

Se si tratta un poco d'acido lattico con soluzione di permanganato di potassio si sviluppa odore di aldeide.

L'acido lattico si distingue da molti altri acidi organici perchè è sciropposo, inodoro e facilmente solubile in acqua, alcol ed etere. L'acqua di calce, il gesso ed il cloruro di calcio non lo precipitano nè a freddo nè a caldo. Coll'acetato di piombo anche

dopo aggiunta di ammoniaca non precipita (differenza dall'acido malico, glicolico, ecc.), ma precipita se si tratta con acetato di piombo e soluzione alcolica di ammoniaca. Col cloruro ferrico, anche dopo neutralizzazione con ammoniaca, non precipita.

Acido benzoico: $C^6H^5.COOH$. — L'acido benzoico è monobasico, cristallizzato in laminelle splendenti, fusibili a 121°; sublima mandando vapori irritanti che eccitano la tosse.

I benzoati sono generalmente cristallizzati, solubili nell'acqua e di sapore acre particolare. La loro soluzione, non troppo diluita, trattata con acido cloridrico od altro acido energico, dà un precipitato bianco cristallino di acido benzoico. Anche i benzoati insolubili o poco solubili, come, ad esempio, quelli di argento, piombo e ferro, trattati con un acido energico si decompongono, formando un sale solubile e dell'acido benzoico libero.

I benzoati allo stato secco distillati con eccesso di calce viva forniscono del benzene che brucia con fiamma fuligginosa.

La soluzione acquosa dei benzoati dà le reazioni seguenti:

a) Col percloruro di ferro si ottiene un precipitato (benzoato ferrico) voluminoso, color carneo, solubile nell'acido cloridrico con separazione di acido benzoico. Le soluzioni di acido benzoico libero precipitano incompletamente col cloruro ferrico.

b) Coll'acetato di piombo dànno un precipitato in fiocchi bianchi. La soluzione acquosa di acido benzoico non precipita coll'acetato di piombo.

c) Non precipita con una miscela d'alcol, ammoniaca e cloruro di bario (differenza dall'acido succinico) (V. *Acido succinico*).

Acido succinico: $\begin{array}{l} CH^2.COOH \\ | \\ CH^2.COOH \end{array}$. — L'acido succinico è un acido bibasico omologo dell'acido ossalico, che cristallizza in prismi od in laminelle incolore, fusibili a 185°; sublima ed i suoi vapori eccitano la tosse.

La maggior parte dei succinati sono solubili nell'acqua.

Se si tratta un succinato alcalino con soluzione diluita di percloruro di ferro, stato previamente neutralizzato con pochissima ammoniaca, si ottiene un precipitato voluminoso rosso bruno, di *succinato basico di ferro*.

Se si fa una soluzione di cloruro di calcio, di cloruro di ammonio e un eccesso di ammoniaca e si versa nella soluzione di acido succinico o di un succinato alcalino, non si ottiene precipitato, ma aggiungendo 2-3 volumi d'alcol si ottiene un precipitato cristallino di succinato di calcio:

$$C^4H^4CaO^4 + 2H^2O$$

(differenza dall'acido benzoico che nelle stesse condizioni non precipita). Si può fare questa reazione anche nel modo seguente: si prepari una soluzione limpida di ammoniaca, alcol e poco cloruro di bario e si versi nella soluzione di succinato, si avrà precipitato cristallino; nelle stesse condizioni i benzoati non precipitano.

Acido tartarico: $C^4H^6O^6$. — L'acido tartarico cristallizza in prismi incolori, fusibili a 168°-170°, solubili nell'acqua, inalterabili all'aria. È un acido tetra-idrossilico e bibasico:

$$\begin{array}{ccc} COOH & COOME & COOMe \\ | & | & | \\ CH.OH & CH.OH & CH.OH \\ | & | & | \\ CH.OH & CH.OH & CH.OH \\ | & | & | \\ CO.OH & COOH & CO.OMe \end{array}$$

Tartrati acidi. Tartrati neutri.

I due ossidrili dei gruppi CH.OH funzionano come ossidrili alcolici, ma possono funzionare anche come ossidrili acidi.

L'acido tartarico ed i tartrati per l'azione del calore si scompongono, sviluppando odore di zucchero bruciato e lasciando un residuo di carbone, contenente, nel caso dei tartrati alcalini o alcalino-terrosi, un carbonato e per gli altri tartrati un ossido od un metallo.

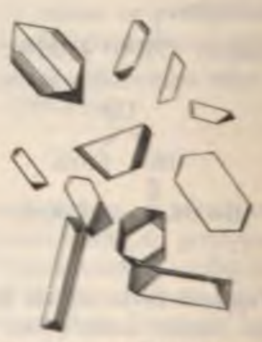


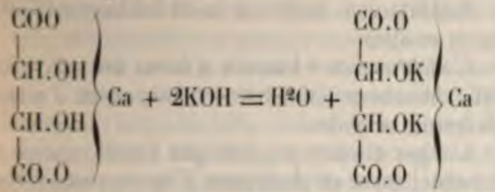
Fig. 65. — Tartrato di calcio (120 diam.).

I tartrati alcalini ed alcuni altri (quali quelli di ferro) si sciolgono nell'acqua; quelli insolubili nell'acqua si sciolgono nell'acido cloridrico e nell'acido nitrico.

1) Le soluzioni diluite di acido tartarico dànno, con un eccesso di acqua di calce, un precipitato bianco di tartrato di calcio: $C^4H^4CaO^6$, solubile nel cloruro di ammonio. Lasciando il liquido a sè il tartrato di calcio si deposita sulla parete del vaso in bei cristalli brillanti (fig. 65).

2) Le soluzioni dei tartrati col cloruro di calcio dànno un precipitato bianco cristallino di tartrato di calcio solubile nel cloruro di ammonio e negli idrati

alcalini a freddo. La soluzione negli alcali si spiega nel modo seguente:



Per ebollizione però, questo sale calcico-potassico si decompone e riprecipita il tartrato di calcio.

3) Le soluzioni di acido tartarico dànno, specialmente agitando, coll'acetato potassico un precipitato bianco cristallino, di tartrato acido di potassio: $C^4H^5KO^6$.

4) L'acetato di piombo precipita l'acido tartarico ed i tartrati in bianco cristallino; il precipitato è solubile nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

5) Il nitrato d'argento non precipita l'acido tartarico libero ma precipita in bianco le soluzioni dei tartrati neutri. Il precipitato si scioglie nell'acido nitrico e nell'ammoniaca.

6) L'acido tartarico od un tartrato alcalino impedisce la precipitazione dei sali di alluminio, di ferro e manganese mediante gli alcali. Si formano dei tartrati doppi solubili e non decomponibili da un eccesso di alcali. È una proprietà comune ad altri acidi organici polibasici, quali gli acidi citrico e malico.

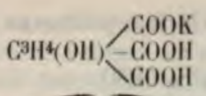
7) Se ad una soluzione di acido tartarico libero o di un tartrato alcalino si aggiunge un poco di solfato ferroso o di cloruro ferroso, poi una o due goccie d'acqua ossigenata ed un eccesso di soda o potassa caustica, si osserva una bella colorazione violetta. L'acido citrico ed altri acidi organici non dànno questa reazione. In sostituzione dell'acqua ossigenata si può adoperare il permanganato potassico, il cloro o l'ipoclorito di sodio, ma avvertendo sempre di non aggiungerne mai un eccesso.

8) Scaldando a b. m. l'acido tartarico od un tartrato con circa dieci volte il suo peso di acido solforico concentrato, la soluzione si colora in bruno e poi diventa nera (differenza dall'acido citrico).

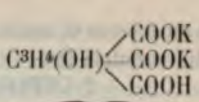
Acido citrico: $C^6H^8O^7 + H^2O$. — L'acido citrico è in bei cristalli incolori solubili nell'acqua e nell'alcol, di sapore acido gradevole; a 100° perde l'acqua di cristallizzazione, poi fonde mandando vapori acidi, un odore forte, diverso da quello di zucchero bruciato che manda l'acido tartarico.

L'acido citrico trattato con acido solforico sviluppa ossido di carbonio ed anidride carbonica, e anche scaldato a b. m. il liquido diventa solamente giallo e mai bruno (differenza dall'acido tartarico).

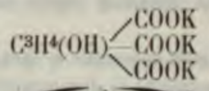
L'acido citrico è un acido tribasico e può formare tre serie di citrati normali:



Citrato monopotassico.

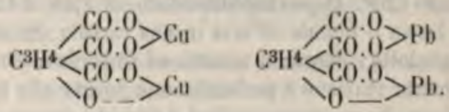


Citrato bipotassico.



Citrato neutro.

Ma contiene anche un ossidrile alcolico, e questo trovandosi in vicinanza di carbossili ha tendenza alla funzione acida e quindi l'acido citrico fornisce dei sali completamente neutri, come, ad esempio, nei citrati di rame e di piombo:



I citrati scaldati verso 200° perdono acqua e si trasformano in sali dell'acido aconitico; alcuni citrati subiscono questa trasformazione già a 150°.

I citrati alcalini neutri o acidi sono solubilissimi nell'acqua, e quindi la soluzione di acido citrico non è precipitata dall'acetato potassico; gli altri citrati sono poco solubili o insolubili; i citrati di ferro e di magnesio sono solubili.

I citrati impediscono la precipitazione dei sali ferrici, di alluminio, ecc., cogli alcali, come fanno i tartrati. Si formano dei sali doppi solubili.

I citrati alcalini sciolgono il citrato di calcio e sono veri solventi di altre sostanze insolubili, quali il fosfato e l'ossalato di calcio.

1) L'acqua di calce non precipita a freddo le soluzioni di acido citrico o d'un citrato; ma con grande eccesso d'acqua di calce sino a reazione alcalina, e facendo bollire precipita il citrato di calcio che in gran parte scompare per raffreddamento.

2) Il cloruro di calcio non precipita, nè a caldo nè a freddo, l'acido citrico; però neutralizzando l'acido citrico con soda e potassa si ottiene un precipitato di *citrato neutro di calcio:*

$$(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O,$$

che è insolubile nella soda e potassa, ma solubile nei citrati alcalini.

3) Coll'*acetato di bario*, in una soluzione di citrato alcalino, si ottiene, a freddo e a caldo, un precipitato amorfo: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 7H^2O$, che si ottiene anche dall'acido citrico con eccesso di barite. Nelle soluzioni diluite non si forma a freddo, ma se si scalda precipita un composto amorfo, che subito si trasforma in:

$$(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 5H^2O$$

in piccoli aghi cristallini microscopici. Se questo sale o quello amorfo si scalda per 2 ore a b. m.

con un eccesso di acetato di bario si produce un sale molto caratteristico:

$$2(C^6H^5O^7)^2Ba^2 + 7H^2O$$

in prismi monoclini perfettamente netti.

È questa una reazione molto caratteristica per l'acido citrico.

4) La reazione seguente è caratteristica dell'acido citrico e permette di distinguerlo anche in presenza degli acidi ossalico, tartarico e malico (Sarandinoki, Sabanin e Laskowsky). In un resistente tubo di vetro si mette un poco di acido citrico (gr. 0,010) con un eccesso di ammoniaca liquida (1 cm^3) e, chiuso il tubo alla lampada in modo che non resti sopra il liquido che poco spazio libero, si scalda per 6 ore a 110°-120°. Dopo raffreddamento, si apre il tubo e si lascia il liquido all'aria in una cassula. Si avrà un prodotto colorato in azzurro od in verde intenso.

Questa reazione è probabilmente dovuta alla formazione di composti amidati dell'acido citrico che poi si trasformano in derivati piridinici. È noto che dall'acido citrico si hanno delle amidi che per eliminazione d'acqua dànno l'*acido citrazinico:* $C^6H^5NO^4$ o *acido diossiisonicotinico*, il quale è una polvere insolubile nell'acqua, che in soluzione alcalina si colora intensamente in azzurro.

5) La soluzione di acido citrico trattata con alcune goccie di soluzione diluita di permanganato potassico si scolora per lieve riscaldamento ed il liquido incoloro trattato con acqua di bromo dà un intorbidamento bianco (Stahre, 1896). L'intorbidamento bianco è dovuto alla formazione di *pentabromoacetone* (C^3HBr^5O). Questa reazione non è data dall'acido tartarico.

Mann distingue l'acido citrico dagli acidi tartarico e malico nel modo seguente: si fondono in una cassula 1 gr. di acido citrico e 0,70 di glicerina e si scalda cautamente sino a che la massa non si gonfia e sviluppa vapori di acroleina; scioglie il prodotto con poca ammoniaca e scaccia l'eccesso scaldando blandamente. Se al liquido così preparato si aggiungono due goccie d'acido nitrico fumante diluito all'1 $^0/_0$ o di acqua ossigenata al 3 $^0/_0$ si ottiene una bella colorazione verde che per l'azione del calore passa all'azzurro.

Più sopra abbiamo visto come si distingua l'acido tartarico dall'acido citrico coll'acido solforico concentrato, anche a b. m.; l'acido citrico dà un liquido giallo, mentre l'acido tartarico lo dà nero.

Acido malico: $C^4H^6O^5$. — L'acido malico cristallizza in aghi riuniti, deliquescenti, solubili facilmente nell'acqua e nell'alcol. Cristallizza difficilmente e generalmente rimane in forma di sciroppo. L'acido malico scaldato per lungo tempo a 140°-150° perde acqua e dà acido fumarico:

$$C^4H^6O^5 = H^2O + C^4H^4O^4.$$

Se in un tubo d'assaggio si scalda verso 200° sublima dell'acido fumarico.

Scaldato con acido nitrico dà facilmente CO^2 e acido ossalico.

L'acido malico è bibasico e forma dei sali, i malati, che sono generalmente solubili; anche il malato di ferro è solubile.

L'*acqua di calce* non precipita l'acido malico nè i malati; anche all'ebullizione il liquido rimane limpido (differenza dall'acido citrico).

Col cloruro di calcio l'acido malico ed i malati non precipitano.

Coll'acetato di piombo l'acido malico ed i malati dànno un precipitato bianco di malato di piombo, solubile nell'ammoniaca e in un eccesso di acido acetico. La reazione è più sensibile se si neutralizza il liquido con ammoniaca.

Coll'acido solforico concentrato e a freddo l'acido malico ed i malati non si colorano (differenza dagli acidi tartarico e citrico); però scaldati a b. m. sviluppa prima dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica, poi diventa bruno e nero sviluppando gas solforoso.

Acido salicilico: $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$. — L'acido salicilico è un acido fenolico, monobasico, cristallizzato in aghi incolori, poco solubili nell'acqua fredda, più a caldo, solubilissimi nell'alcol e nell'etere. Fonde a 158° in liquido incoloro; scaldato rapidamente a temperatura più alta, sublima, scomponendosi parzialmente in fenolo ed anidride carbonica:

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. = CO^2 + C^6H^5.OH.$$

Forma salicilati neutri $\left(\text{es.: } C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix}\right.\right)$ e salicilati basici $\left(\text{es.: } C^6H^4\left\langle\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix}\right.\right)$, o meglio, *salicilati monometallici* e *salicilati bimetallici*.

Le soluzioni concentrate dei salicilati trattate con acido cloridrico lasciano precipitare l'acido salicilico, perchè questo è poco solubile.

La maggior parte dei salicilati quando si scaldano dànno del fenolo. I salicilati di potassio e di sodio calcinati lasciano un residuo di carbonato sodico.

I salicilati sono generalmente solubili nell'acqua, alcuni anzi sono solubilissimi; invece tra i salicilati basici ve ne sono alcuni poco solubili o quasi insolubili.

L'acido salicilico ed i salicilati si riconoscono alle reazioni seguenti:

1) Una soluzione acquosa od alcolica di acido salicilico trattata col cloruro ferrico si colora in un

bel violetto. Questa reazione è sensibile sino a $^1/_{50.000}$. Si noterà che un eccesso di acido minerale, gli alcali, i carbonati alcalini, il fosfato sodico, il borace ed altri sali impediscono questa reazione.

La reazione col sale ferrico avviene in soluzione neutra o lievissimamente acida. Gli acidi liberi diminuiscono l'intensità della reazione e, in certa proporzione, possono impedirla, specialmente gli acidi cloridrico e acetico. L'acido solforico è quello che ha azione meno dannosa; per una stessa quantità di acqua e di acido salicilico la reazione è impedita quando il peso dell'acido solforico sarà 400 volte maggiore di quello dell'acido salicilico e per l'acido cloridrico quando sia solo 36 volte maggiore.

I sali ferrosi, privi affatto di sale ferrico, non colorano le soluzioni di acido salicilico. La reazione coi sali ferrici è dovuta alla presenza dell'ossidrile fenico.

2) Schultz ha proposto il solfato di rame come reattivo dell'acido salicilico; una piccola quantità di solfato di rame, aggiunta ad una soluzione di acido salicilico o di un salicilato produce un bel colore verde smeraldo; poco alcol favorisce la reazione, ma gli acidi energici e gli alcali la impediscono.

3) L'acido salicilico scaldato col reattivo Millon dà un liquido di color rosso vivo; se trovasi in soluzione diluita si scalda con 10 % di reattivo Millon previamente diluito nell'acido nitrico. La reazione è sensibile a $^1/_{1000.000}$. Altri acidi-fenoli si comportano in modo simile col reattivo di Millon.

4) L'acetato neutro di piombo dà nelle soluzioni dei salicilati alcalini un precipitato bianco di salicilato di piombo: $(C^7H^5O^3)^2Pb$ + aq., che si scioglie in un eccesso di reattivo e nell'acido acetico.

5) Il cloruro di bario ed il cloruro di calcio non precipitano le soluzioni acquose dei salicilati alcalini, nemmeno dopo aggiunta di ammoniaca e di alcol.

6) Se si mescola una soluzione di acido salicilico nell'alcol metilico con metà del suo volume di acido solforico concentrato e si scalda, poi si diluisce con acqua, si manifesta l'odore gradevole del salicilato di metile o essenza di gaultheria, di cui il salicilato di metile è il costituente principale.

Acido tannico: $C^{14}H^{10}O^9$. — L'acido tannico è monobasico; è in polvere amorfa, incolora o giallastra, di sapore astringente, solubile nell'acqua e nell'alcol.

I tannati alcalini ed alcalino-terrosi sono assai alterabili. I tannati dei metalli alcalino-terrosi e dei metalli pesanti sono poco solubili od insolubili nell'acqua.

La soluzione acquosa di tannino produce le reazioni seguenti:

1) Trattata con potassa caustica o con soda si colora in bruno più o meno rapidamente.

2) Coagula le soluzioni di albumina e di gelatina; tra queste sostanze ed il tannino si formano dei composti speciali che sono imputrescibili.

3) Gli acidi solforico e cloridrico, il cloruro di sodio ed altri sali precipitano il tannino.

4) Col tartaro emetico dà precipitato bianco, e col solfato rameico un precipitato grigio di tannato rameico.

5) Con soluzione diluita di cloruro ferrico si colora in azzurro cupo, quasi nero.

6) Aggiungendo dell'acqua di calce alla soluzione di tannino si ha un precipitato violaceo che con eccesso di acqua di calce cambia di colore e passa al rossastro.

7) Precipita coll'acetato di piombo.

8) Riduce i sali d'oro e se contiene glucosio riduce anche il liquido di Fehling.

9) Il tannino dà colle soluzioni degli alcaloidi, anche molto diluite, dei precipitati generalmente incolori o gialli, amorfi. La soluzione di solfato di cinconina serve bene come reattivo.

Acido urico: $C^5H^4N^4O^3$. — L'acido urico è una polvere cristallina bianca, senza sapore nè odore, quasi insolubile nell'acqua fredda, insolubile nell'alcol e nell'etere. Si scioglie facilmente negli alcali. L'acido urico forma urati acidi e urati neutri, i secondi sono più facilmente solubili che non i primi.

Per riconoscere l'acido urico se ne prende una piccola porzione ed in una cassula di porcellana si evapora insieme ad acido nitrico; si ha un residuo giallo o rossastro che, ancora caldo, bagnato con alcune goccie d'ammoniaca si colora in bel rosso porpora dovuto alla formazione di *muresside* o *isopurpurato di ammonio*. Il prodotto della reazione trattato con potassa caustica passa all'azzurro.

L'acido urico riduce prontamente il carbonato di argento.

Dell'acido urico sarà detto più ampiamente nelle **Nozioni di Zoochimica**.

PARTE SECONDA

Metodo sistematico.

Abbiamo già detto che l'analisi qualitativa ha per scopo di determinare o riconoscere gli elementi di cui si compone una data sostanza e anche di conoscere la forma sotto la quale questo elemento vi si trova. Spesso anzi si riconosce solamente la forma sotto la quale l'elemento vi esiste; ad esempio, se noi coi reattivi possiamo dimostrare che una sostanza contiene dell'acido solforico o dei solfati, diremo che quella sostanza contiene l'elemento solfo, senza perciò che vi sia bisogno di isolare l'elemento solfo.

Quando è data una sostanza qualunque da analizzare bisogna esaminarne le proprietà fisiche e fare su di essa alcuni saggi preliminari.

Se la sostanza è *liquida* bisogna evaporarne una parte a secco, con precauzione, senza far bollire l'acqua, e sul residuo si eseguiscono i saggi preliminari. L'altra parte del liquido, che è la più abbondante, si sottopone all'analisi dividendola in tre parti, una di riserva, in una si cercano i metalli e nell'altra gli acidi. Si noterà se la soluzione è neutra, acida o alcalina. Dai saggi preliminari sul residuo secco si avrà visto se vi sono o no materie organiche. In caso vi siano materie organiche molte delle reazioni dei metalli possono essere mascherate; il metodo ordinario di analisi non si può regolarmente applicare quando sono presenti certe materie organiche, quali molti cianuri metallici, i ferro e ferricianuri, gli acidi tartarico, citrico, malico, ecc.; la presenza di questi corpi impedisce le reazioni caratteristiche di molti elementi. In questo caso bisogna scaldare un poco di sostanza al rosso; i sali metallici degli acidi organici sono così trasformati in parte in carbonati, oppure in ossido metallico od anche in metallo ridotto; ridisciogliendo il residuo negli acidi si procederà alla ricerca dei singoli metalli.

Se la sostanza è *solida* si procede ai saggi preliminari, poi la si scioglie e si sottopone al metodo generale d'analisi. Dalla sostanza da analizzare se ne preleva una piccola quantità pei saggi preliminari, poi una prima parte per la ricerca dei metalli, una seconda per la ricerca degli acidi e una terza si conserva pei casi imprevisti, come riserva.

Per fare l'analisi completa di una sostanza bisogna procedere regolarmente con un metodo che permetta di riconoscerne successivamente tutti i componenti.

Si procederà all'analisi nell'ordine seguente:

I. Saggi preliminari;
II. Soluzione della sostanza;
III. Metodo sistematico o Procedimento analitico.

I. SAGGI PRELIMINARI

I saggi preliminari hanno grande importanza e ingiustamente si considerano da alcuni come accessori; ed invero già l'aspetto della sostanza, cioè se è o non è metallico, la resistenza al fuoco, ecc., può farci escludere o riconoscere la presenza di molte sostanze.

Si deve innanzi tutto notare il colore, l'*odore*, la durezza, ecc., della sostanza; vedere se ha l'aspetto di una sostanza omogenea oppure se pare una miscela di più sostanze. Alle volte insieme a materie polverulente vi sono dei cristalli più o meno grossi; se è possibile fare una separazione meccanica di alcuni cristalli su questi si potranno fare alcuni saggi.

Bisogna poi tener conto della quantità di sostanza disponibile per l'analisi; se ve ne è poca bisogna limitare i saggi preliminari ai più importanti. Bisogna abituarsi a non impiegare mai troppa sostanza. Se la sostanza è in polvere si presta bene ai saggi preliminari, se è in cristalli o in pezzi più o meno grossi bisogna polverizzarli finamente; un piccolo mortaio di porcellana o di vetro, e meglio di agata, serve bene.

La maggior parte dei saggi preliminari sono *saggi per via secca*.

1. **Colorazione della fiamma**. — Si scalda un poco di sostanza sul filo di platino, nella fiamma incolora della lampada Bunsen. Il filo di platino deve essere prima pulito arroventandolo alla fiamma sino a che non colori più questa. È bene umettare prima il filo con un poco di acido cloridrico. Molte sostanze hanno la proprietà in queste condizioni di colorare più o meno intensamente e diversamente la fiamma.

Le sostanze seguenti colorano la fiamma:

	Colorazione
Potassio . . .	violetta;
Sodio . . .	gialla;
Litio	rosso carminio;
Bario . . .	verde-giallastra;
Stronzio . . .	rossa;
Calcio . . .	rosso-giallastra o ranciata.

Serve a questo scopo un filo di platino ricurvo ad un estremo in forma di occhiello; si scalda al rosso, poi si immerge o nel borace o nel sal di fosforo in modo che ne aderisca una certa quantità che si scalda sino a fusione tranquilla e trasformazione in una perla vetrosa sulla quale poi si pone un poco di sostanza da saggiare, poi si scalda col dardo del cannello o anche nella fiamma di un becco Bunsen. L'aggiunta di un poco di stagnola facilita la riduzione. Le reazioni colorate principali col borace e col sal di fosforo sono riassunte nella **Tabella II** a colonna seguente.

Se la perla rimane incolora e vi è immersa una piccola quantità di sostanza infusibile che nuota nella massa, e ciò tanto colla fiamma riducente quanto colla ossidante, è indizio della presenza di *silice* (SiO^2).

I composti alcalini, alcalino-terrosi, di mercurio, di piombo, bismuto, ecc., dànno perle incolore.

Come agisce il sal di fosforo? Il sal di fosforo ha la composizione: $HNaNH^4PO^4 + 4H^2O$, cioè è un fosfato sodico-ammonico. Quando lo si scalda per trasformarlo in perla perde ammoniaca ed acqua e si trasforma in metafosfato che costituisce la perla o massa vetrosa:

$$HNaNH^4PO^4 = NH^3 + H^2O + NaPO^3.$$

Immergendo nella perla un ossido metallico si forma un fosfato sodico-metallico colorato; ad esempio, coll'ossido di cobalto:

$$NaPO^3 + CoO = NaCoPO^4.$$

Il borace agisce similmente. Prima rigonfia e diventa anidro:

$$\underbrace{Na^2B^4O^7 + 10H^2O}_{\text{Borace cristallizzato}} = \underbrace{Na^2Bo^4O^7}_{\text{Borace anidro.}} + 10H^2O.$$

Il borace anidro costituisce la perla; se in questa mettiamo un ossido metallico si forma del metaborato di sodio e del metaborato del metallo introdotto:

$$Na^2B^4O^7 + CoO = 2NaBO^2 + Co(BO^2)^2.$$

VI. **Saggio coll'iposolfito di sodio.** — L'iposolfito di sodio secco mescolato con un poco di un sale metallico, in un piccolo tubo d'assaggio, trasforma il sale metallico in solfuro e dal colore di questo si può giudicare della presenza di un dato metallo; può quindi servire per saggi pirognostici. Ad esempio:

Coi composti di:	Colorazione osservata:
Antimonio	rosso
Arsenico	giallo
Piombo; Ferro; Rame. .	nero
Nickel; Mercurio; Bismuto	id.
Argento	id.
Stagno	bruno
Cadmio	giallo
Cromo	verde
Manganese	verde pallido.

Tabella II. Comportamento dei composti metallici nelle perle di borace e di sal di fosforo.

	Col borace				Col sal di fosforo			
	Fiamma ossidante		Fiamma riducente		Fiamma ossidante		Fiamma riducente	
	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo	a caldo	a freddo
Cobalto . . .	turchina	turchina	turchina	turchina	turchina	turchina	turchina	turchina
Cromo . . .	verde giallastra	verde smeraldo	verde giallastra	verde smeraldo	verde giallastra	verde smeraldo	verde giallastra	verde smeraldo
Manganese	rosso-violetta	violetta (ametista)	incolora	incolora	rosso-violetta	violetta (ametista)	incolora	incolora
Nickel . . .	violetta	bruno-rossa	grigio-opaca	grigio-opaca	rossastra o rosso-bruna	gialla o giallo-rossastra	rossastra o rosso-bruna	gialla o giallo-rossastra
Ferro . . .	gialla poi rosso cupo	incolora o giallo-chiara	gialla verdognola	gialla verdognola		come col borace ma meno sensibile		
Rame . . .	verde	azzurra	incolora	incolora	verde	azzurra	verde cupo	verde cupo
Silice . . .	incolora; piccola massa insolubile (scheletro) che nuota nella perla incolora							
Alluminio e Stagno	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora	incolora
Uranio . .	gialla	gialla	verde	verde	gialla	gialla	verde	verde

… DELLA SOSTANZA

Qui però fa d'uopo notare che quando si hanno corpi solubili nell'acqua e di quelli insolubili n l'acqua ma solubili negli acidi, può avvenire che riscaldamento con acqua abbia luogo una reazi in causa della quale anche una parte della sosta insolubile realmente si sciolga, formando dop decomposizione colla sostanza solubile; se, ad es. ha una mescolanza di carbonato di sodio (solubi e di solfato di calcio (solubile negli acidi), può f marsi per ebollizione con acqua del carbonato di cal e del solfato di sodio:

$$CaSO^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4$$

e quindi avere nella soluzione insieme a del car nato di sodio anche del solfato di sodio e nella pa insolubile insieme al solfato di calcio anche del c bonato di calcio. È perciò che molti raccomand di procedere, quando si abbiano queste miscele, rettamente alla soluzione con acido cloridrico.

La preparazione accurata della soluzione è u delle operazioni più importanti: trascurando alc avvertenze si può poi essere tratti in inganno dura l'applicazione del metodo sistematico d'analisi.

Adoperando come solvente un acido bisogna rifl tere che quelle sostanze insolubili nell'acqua e st sciolte dall'acido si riprecipiteranno quando si al linizza il liquido con ammoniaca; tale è il caso fosfati, ossalati, fluoruri e borati alcalino-terrosi, fosfato di ferro, ecc. (V. **Tabella III** a pagg. 90-9 se invece la sostanza era solubile nell'acqua, l'a moniaca in presenza di cloruro di ammonio, n potrà precipitare che gli idrati di ferro, di crom di alluminio.

Inoltre si avverta che adoperando come solve l'acido cloridrico, se la sostanza si è sciolta tutta segno che non conteneva argento nè sali mercur o poco piombo, e ciò perchè i cloruri di argento mercuroso sono insolubili mentre il cloruro di piom è un poco solubile.

Occorre molta avvedutezza per riconoscere de piccolissime quantità di sostanze che trovansi mes late con grandi quantità di altri corpi; come esempio delle traccie di manganese in presenza grande quantità di sali di ferro, zinco ecc., oppu traccie di jodo in presenza di molti cloruri. Non bisogna che sfugga all'osservazione nessun fenome per quanto poco appariscente. Un lievissimo int bidamento che si ottenga ad esempio nel terzo grup quando si tratta il liquido con cloruro di ammo ed ammoniaca può far dubitare di traccie di al mina di fosfati alcalino-terrosi o di altri corpi questo gruppo. In questi casi, in cui vi può es dubbio sull'esistenza di un corpo nella miscela esaminare, bisogna far un saggio speciale per qu ricerca e impiegare una quantità piuttosto gra della sostanza data da analizzare.

III. METODO SISTEMATICO O PROCEDIMENTO ANALITICO

Fatta la soluzione della sostanza si divide in due parti, una serve per la ricerca dei metalli e l'altra, meno abbondante, per la ricerca degli acidi.

Ricerca dei metalli o delle basi (*Idrossiljoni*).

Si procede a questa ricerca trattando successivamente la soluzione coi reattivi generali: *acido cloridrico*, *acido solfidrico*, *ammoniaca* (in presenza di cloruro di ammonio), *solfuro di ammonio* (in presenza di ammoniaca e cloruro di ammonio), *carbonato di ammonio* (*idem*). Avremo così la divisione di tutti i metalli in 6 gruppi, come è riassunto nella **Tabella III** a pagine 90 e 91.

Gruppo I.

Trattamento con acido cloridrico.

Si tratta un poco di soluzione con acido cloridrico versato a goccia a goccia: se non si ottiene precipitato è indizio della mancanza di sali d'argento e di sali mercurosi e si passa al saggio del II gruppo; se invece si ottiene un precipitato questo può essere costituito da cloruro d'argento o cloruro mercuroso e anche cloruro di piombo se la soluzione non era troppo diluita. Si tratta allora buona parte, circa due terzi della soluzione riservata pei metalli, con acido cloridrico, si lascia depositare bene il precipitato, si raccoglie sul filtro, si lava accuratamente con acqua fredda e si conserva il liquido filtrato (A) per la ricerca degli altri metalli. Il precipitato bianco potrà essere costituito da uno, due o anche da tutti e tre i cloruri seguenti:

$PbCl^2$ cloruro di piombo;
Hg^2Cl^2 » mercuroso;
$AgCl$ » di argento.

Si tratta il precipitato con acqua bollente in lieve eccesso: se si scioglie tutto è indizio che è costituito unicamente da cloruro di piombo, se non si scioglie tutto si scalda bene con acqua, si raccoglie il residuo insolubile su un filtro e si lava bene con acqua bollente. Dalla soluzione acquosa si depositerà il cloruro di piombo cristallizzato (se non è in troppo piccola quantità); in questa soluzione si dimostrerà la presenza del piombo coi principali reattivi di questo, cioè si otterrà precipitato giallo col bicromato potassico, precipitato giallo col joduro di potassio, precipitato nero coll'acido solfidrico, precipitato bianco coll'acido solforico.

Il precipitato rimasto sul filtro si tratta con ammoniaca. Se si scioglie totalmente dando un liquido incoloro è segno che è costituito da *cloruro d'argento;* se annerisce è indizio che vi è del *cloruro mercuroso*. Se vi è cloruro d'argento il liquido ammoniacale filtrato acidulato con acido nitrico lascia riprecipitare il cloruro d'argento.

Si noterà che mentre l'acido cloridrico precipita completamente i sali d'argento ed i sali mercurosi, non precipita i sali di piombo se non quando sono in soluzione concentrata, perchè il cloruro di piombo è abbastanza solubile nell'acqua (1 p. in 130 parti). Perciò il piombo più propriamente appartiene al Gruppo II e si cerca in questo.

Il riconoscimento e la separazione dei metalli del Gruppo I si riassumono nella **Tabella IV** seguente:

Tabella IV. **Separazione dei corpi del Gruppo I.** - *Metalli precipitabili dall'acido cloridrico.*

<table>
<tr><td colspan="3">Trattata la soluzione con lieve eccesso di acido cloridrico, si lascia un po' in riposo il precipitato poi si raccoglie su un filtro. Si ha: Hg^2Cl, $HgCl^2$, $PbCl^2$. Questo precipitato si fa bollire con acqua, si getta su un filtro e si lava con acqua bollente:</td></tr>
<tr><td>Resta sciolto nell'acqua il $PbCl^2$:</td><td colspan="2">Non si sciolgono: $AgCl$, Hg^2Cl^2.
Questo residuo, sul filtro, si tratta con ammoniaca:</td></tr>
<tr><td>Per raffreddamento si separa cristallizzato il $PbCl^2$ se esisteva in quantità discreta. Ad ogni modo si saggia la soluzione col bicromato potassico e cogli altri reattivi del Piombo.</td><td>L'ammoniaca scioglie il cloruro d'argento. Il liquido filtrato neutralizzato con HNO^3 riprecipita $AgCl$:
Argento.</td><td>Si ha un residuo nero di $Hg^2NH^2.Cl$ dovuto all'azione dell'ammoniaca su Hg^2Cl^2:
Sali mercurosi.</td></tr>
</table>

Bisogna però qui notare che l'acido cloridrico, oltre a precipitare l'argento, i sali mercurosi e il piombo, può precipitare anche molte sostanze funzionanti da acido quali la silice, gli acidi tunstico, borico, lo solfo, ecc.; si deve aver presente ciò che è detto a pag. 105 a proposito della ricerca degli acidi.

... rattamenti successivi coll'acido ...

... solfidrico

... che sono precipitati dalle ... per HCl o NHO^3) coll'idrog... ... in solfuri metallici.

... metallici sono:

		Insolubili ... nel solfidrato di a...
		Sali mercur... HgS (5).
		Sali mercuro... HgS + Hg.
		Argento: Ag^2S ...
		Piombo: Pb...
		Rame: CuS.
		Cadmio: C... Giallo.
		Bismuto: Bi... Bruno nero.

... anche gli acidi: silicic... ... si sciolgono in un ecc... ... salicilico dai salicilati e d... ... dei polisolfuri metalli... ... prima coll'acqua b... ... e si riconosce riprecipit... ... una massa nera costitu... ... dell'acido nitroso opp... ... si trasforma in solfos... ... giallo. ... e bruno poi con un ecc...

…drico, coll'ammoniaca, col solfidrato di ammonio e col carbonato di ammonio. (V. pag. 89).

III. Ammoniaca (…ia aggiunta di NH^4Cl) (6)		IV. Solfidrato di ammonio	V. Carbonato di ammonio	VI.	
…o al liquido cloruro di ammonio …niaca si precipitano: $Al(OH)^3$, $Cr(OH)^3$, fosfati di Ca, Ba, Sr, …mmonico-magnesico, fluoruri ed …lcalino-terrosi. Il precipitato può …i tutto od in parte nella soda o		Precipitati allo stato di solfuri metallici (sempre previa aggiunta di cloruro di ammonio):	Composti che non sono precipitati nè da H^2S, nè da NH^4HS; ma dal carbon. di ammonio previa aggiunta di cloruro ammon.:	Composti che non sono precipitati dai reattivi precedenti:	
…a potassa	Insolub. nella potassa	**Nickel:** NiS **Cobalto:** CoS (Nero.)	**Bario:** $BaCO^3$ **Stronzio:** $SrCO^3$ **Calcio:** $CaCO^3$ (Allo stato di carbonati (10).)	Precipitabili dal fosfato di sodio ed ammoniaca, in presenza di cloruro di ammonio.	Non precipitabili dal fosfato di sodio.
…ina: …³ (7). …co. **…d'all.** …co. **…cromo.** …(*). …iste con- …neamente …rrico ed …omico la …scioglie …imo.	**Idrato ferrico:** $Fe(OH)^3$ (**). Rosso mattone. **Fosf. terr.:** $Ca^3(PO^4)^2$, ecc. **Ossal. terr.:** CaC^2O^4, **Fluoruri:** CaF^2, ecc. (Bianco.) **Fosf. ammon.-magnesico.** Bianco cristallino (8). (**) Può contenere cromo. Per trovarlo si scalda un poco di precipitato secco su lastra di platino con nitro e si ha una massa gialla per cromato K formatosi, oppure con potassa e biossido di Pb.	**Manganese:** MnS. Color carne. **Zinco:** ZnS. Bianco (9).		**Magnesio:** $MgNH^4.PO^4+6H^2O$. Cristallino.	**Potassio.** **Sodio.** **Litio.** **Ammon.**

…li mercurosi di Pb e di Ag sono nel 1° gruppo, cioè precipitati dall'HCl; qui li abbiamo messi unica-… ricordare che anch'essi precipitano coll'acido solforico. Però il $PbCl^2$ non è affatto insolubile per cui …rsi nel 2° gruppo.

…'aggiunta del cloruro di ammonio è fatta allo scopo di impedire la precipitazione, coll'ammoniaca, dei …nganese e di magnesio che possono trovarsi nei gruppi successivi.

…e vi è acido fosforico, insieme all'allumina si precipita anche il fosfato d'alluminio, solubile nella …soda.

…fosfati delle terre alcaline sono insolubili nella potassa e soda, solubili nell'acido acetico; l'ossalato di …nche insolubile nell'acido acetico.

…solfuro di zinco è insolubile nell'acido acetico. I solfuri di cobalto e di nickel sono poco solubili nell'acido …diluito e nell'acido acetico. Il solfuro di nickel è solubile parzialmente nel solfidrato ammonico con …no.

…La precipitazione è completa solamente aggiungendo dell'ammoniaca e facendo bollire il liquido.

Gruppo II.

Trattamento con acido solfidrico.

Se la soluzione non ha precipitato con acido cloridrico si acidula buona parte di essa, cioè circa $^2/_3$, con acido cloridrico, poi vi si fa passare in eccesso una corrente di gas solfidrico. Se poi la soluzione ha dato precipitato coll'acido cloridrico allora si esamina il liquido filtrato (A) che è già acido per acido cloridrico e si tratta con corrente di acido solfidrico in eccesso.

Però anche in questo caso bisogna fare un saggio con una piccola quantità di soluzione per vedere se precipita o no coll'acido solfidrico; se non precipita si passa senz'altro al saggio del III gruppo e se precipita si procede come fu detto trattando la soluzione con corrente di gas solfidrico.

Il precipitato ottenuto col gas solfidrico può contenere i solfuri di As, Sb, Sn, Au, Pt, Pb, Hg, Cd, Bi e Cu. La colorazione del precipitato può darci un indizio della presenza dell'uno o dell'altro metallo (V. **Tabella III** a pagg. 90-91), però se sono più solfuri mescolati il colore non ha gran valore. Il precipitato raccolto su filtro si lava con acqua solfidrica e si conserva il liquido filtrato (A') per la ricerca dei successivi gruppi.

Una porzione del precipitato ottenuto coll'acido solfidrico si tratta con solfuro di ammonio e si osserva attentamente se lo scioglie totalmente o solo in parte. Se non ne discioglie è inutile trattare tutto il precipitato con solfuro di ammonio per cui si passerà senz'altro alla ricerca dei solfuri insolubili nel solfuro di ammonio. Se poi si scioglie in parte allora si tratta tutto il precipitato con lieve eccesso di solfuro di ammonio, si scalda blandemente in un palloncino o in una cassula e si filtra lavando il residuo con poco solfuro di ammonio. Si saranno sciolti i solfuri di arsenico (As^2S^3), di antimonio (Sb^2S^3), di stagno (SnS^2), perchè questi funzionano da solfoanidridi e formano dei solfosali solubili. Nel filtrato avremo quindi l'uno o l'altro dei tre solfuri o anche tutti e tre (1).

Parte solubile nel solfuro di ammonio. — La parte solubile nel solfuro di ammonio si tratta con acido solforico diluito che riprecipita i solfuri, si lava il precipitato, si fa asciugare e si tratta con acido cloridrico e si fa bollire in cassula di porcellana o in un matraccino sino a scacciare tutto l'acido solfidrico; si scioglieranno nell'acido cloridrico i solfuri di Sb e Sn:

$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S$$
$$SnS^2 + 4HCl = SnCl^4 + 2H^2S$$

mentre resta insolubile il solfuro giallo di arsenico se vi esiste e nel filtrato si ricerca:

α) L'*antimonio*, versando una goccia o due nel filtrato su di una lamina ben tersa di platino e immergendovi un pezzetto di lamina di zinco: se ottiensi una macchia nera sarà dovuta ad antimonio metallico che si è deposto sulla lamina di platino secondo la reazione seguente (2):

$$2SbCl^3 + Zn^3 = 3ZnCl^2 + Sb^2.$$

(1) Quando si precipitano con acido solfidrico delle soluzioni metalliche acidulate con acido in presenza di acido cromico, cloruro ferrico od altri ossidanti si deposita il solfuro metallico mescolato con dello solfo. Ciò pure succede quando si riprecipita con acido cloridrico la soluzione di un solfuro metallico, quali i solfuri di arsenico e di stagno, nel solfuro di ammonio o nel solfuro di sodio, con acido cloridrico. In questi casi si deve lavare il precipitato, poi trattarlo con un corpo ossidante quale il perossido di sodio, il bromo, ecc., e poi precipitare di nuovo il metallo dal liquido filtrato con acido solfidrico.

R. Fresenius recentemente (1895) propose di procedere in questi casi nel modo seguente: il liquido che tiene in sospensione i precipitati si introduce in un tubo alto e stretto, poi si tratta con etere di petrolio o benzene sino a che questi occupino 2-3 centimetri di altezza, si dibatte violentemente per 1-2 minuti, poi si lascia a sè. Se il precipitato è costituito solamente da solfo, questo si scioglie tutto perchè si sa che il solfo precipitato nelle condizioni precedenti, come quello che si precipita dai polisolfuri cogli acidi, è solubile nel benzene ed etere di petrolio; se invece è mescolato con piccola quantità di solfuro metallico questo rimane insolubile sotto forma di pellicola nel punto di contatto dei due strati liquidi o nella parte superiore del tubo. Fatto questo saggio preliminare si tratta in egual modo una maggiore quantità di precipitato, si filtra attraverso filtro umido, si separa il benzene o l'etere di petrolio dal precipitato rimasto sul filtro, si lava con ancora un poco di benzene, poi con acqua e si procede all'analisi come al solito.

Questo metodo se non può valere in tutti i casi in cui si ha solfo precipitato perchè si conoscono delle varietà di solfo precipitato che non si sciolgono nel solfuro di carbonio, vale però nei casi sovracitati. Si noti che se la soluzione acida contiene dell'acido solforoso, dell'acido nitroso o qualche composto simile, allora tutto il solfo precipitato non si scioglie nel benzene.

(2) È utile qui avvertire una volta per sempre che quando nel procedimento analitico si è separato un metallo o un acido sotto una data forma come ad esempio il mercurio sotto forma di solfuro: HgS o l'acido fosforico sotto forma di fosfomolibdato bisogna poi o sul precipitato stesso o sulla sostanza primitiva far le altre reazioni che servono a caratterizzare la sostanza ritrovata.

β) Constatata la presenza dell'antimonio conviene eliminarlo onde procedere alla ricerca dello stagno; perciò si mettono nel bicchiere in cui sta la soluzione cloridrica dello stagno e dell'antimonio alcuni pezzetti di zinco e si osserva che si formano dei fiocchetti nero-bruni dovuti ad antimonio ed anche a stagno, se anche questo vi esiste; perciò si raccolgono su filtro e si trattano con acido cloridrico che discioglierà solamente lo Sn il quale si riconoscerà nella soluzione trattando questa con cloruro mercurico; se ottiensi precipitato biancastro poi grigio è segno della presenza dello stagno:

$$SnCl^2 + 2HgCl^2 = SnCl^4 + Hg^2Cl^2 \text{ bianco}$$
$$SnCl^2 + Hg^2Cl^2 = SnCl^4 + Hg^2 \text{ grigio.}$$

γ) Si è detto che la parte insolubile nell'acido cloridrico era dovuta a solfuro di arsenico; per dimostrarlo si tratta il piccolo precipitato giallo, che conterrà anche del solfo, con acido nitrico concentrato, si fa bollire, si evapora a secco ed il residuo bianco che si otterrà, si scioglie in poca acqua, si tratta la soluzione con una o due goccie di nitrato d'argento e si neutralizza con poca ammoniaca diluita; si otterrà un precipitato rosso mattone che sarà dovuto ad arseniato triargentico proveniente dall'acido arsenico formatosi per ossidazione del solfuro coll'acido nitrico:

$$(NH^4)^3AsO^4 + 3AgNO^3 = 3NH^4NO^3 + Ag^3AsO^4.$$

È questa una reazione molto delicata e non si ottiene il precipitato rosso se non quando il liquido è perfettamente neutro, poichè il Ag^3AsO^4 che devesi formare è solubile tanto in liquidi acidi quanto alcalini.

Il residuo di solfuro d'arsenico e solfo si può anche scaldare in un palloncino con un poco di acido nitrico concentrato e coll'acido solforico, sino a che cessa lo sviluppo di vapori rossi e si sviluppano vapori bianchi di acido solforico; allora si lascia raffreddare, si diluisce con acqua e si introduce il liquido in un apparecchio di Marsh.

Si può anche trattare il solfuro d'arsenico con acido cloridrico a caldo e un poco di clorato potassico, poi evaporare un poco e saggiare il liquido col cloruro di ammonio, ammoniaca e solfato di magnesio che darà il precipitato di arseniato ammonico-magnesico: NH^4MgAsO^4, oppure saggiare il liquido coll'apparecchio di Marsh.

La separazione dei solfuri di questo sottogruppo è riassunta nella **Tabella V** a pagg. 94-95.

Parte insolubile nel solfuro di ammonio. — Questa potrà contenere i solfuri di piombo, mercurio (sali al *maximum*), Bi, Cu e Cd. Si scalda il precipitato con acido nitrico concentrato, si lascia raffreddare, si diluisce con acqua e si filtra. La *soluzione filtrata* può contenere i nitrati di piombo, rame, cadmio e bismuto, il *residuo* insolubile può contenere del HgS (nero), del $2HgS.Hg(NO^3)^2$ bianco, un poco di solfo e un poco di piombo allo stato di solfato di piombo proveniente dall'ossidazione del PbS con acido nitrico. Il *residuo* si fa digerire con dell'acqua regia, si diluisce con acqua e si filtra. Il filtrato conterrà del cloruro mercurico: $HgCl^2$, che si riconoscerà coi suoi reattivi proprî (esempio con cloruro stannoso) ed il residuo insolubile nell'acqua regia conterrà $PbSO^4$ e solfo; lo si scalda con tartrato di ammonio alcalino preparato all'istante con acido tartarico ed ammoniaca, il solfato di piombo si scioglie formando un tartrato di ammonio e di piombo ed il liquido filtrato per aggiunta di cromato potassico darà un precipitato giallo di cromato di piombo.

La *soluzione* primitiva filtrata e che può contenere i nitrati di piombo, rame, bismuto e cadmio si evapora sino a secco per scacciare l'acido nitrico, poi si diluisce con acqua; se vi è del bismuto coll'acqua si precipiterebbe del magistero di bismuto: in questo caso si riprende il residuo con acido nitrico diluito. Una piccola porzione del liquido si saggia con acido solforico per vedere se dà precipitato bianco di solfato di piombo: se non vi ha piombo è inutile il trattamento coll'acido solforico. Se vi ha dunque piombo si precipita la soluzione con acido solforico diluito che trasforma tutto il piombo in solfato di piombo insolubile:

$$Pb(NO^3)^2 + H^2SO^4 = PbSO^4 + 2HNO^3.$$

Si filtra e il filtrato si sovrasatura con ammoniaca, che scioglie gli idrati di rame e di cadmio mentre precipita l'*idrato bianco di bismuto:*

$$Bi(NO^3)^3 + 3NH^4.OH = 3NH^4.NO^3 + Bi(OH)^3.$$

La presenza del rame sarà già indicata dalla colorazione azzurra della soluzione ammoniacale formandosi il *nitrato di rame ammoniacale:*

$$Cu(NO^3)^2 + 4NH^3;$$

il cadmio pure potrà esservi perchè resta sciolto sotto forma di sale cadmio-ammoniacale. Se non vi ha rame si riconosce facilmente il cadmio acidulando il liquido con acido cloridrico e trattando con acido solfidrico si avrà un precipitato giallo di *solfuro di cadmio:* CdS. Invece in presenza del rame il cadmio non si riconosce in questo modo; bisogna allora trattare il liquido ammoniacale azzurro con cianuro di potassio sino a completa decolorazione: si formano così dei cianuri doppi: $Cu(CN)^2.2KCN$ e $Cd(CN)^2.2KCN$, di cui solo il doppio cianuro di cadmio e potassio precipita coll'acido solfidrico; se quindi si tratta il liquido incoloro con acido solfidrico otterrassi un precipitato giallo di solfuro di cadmio.

Mancando il rame si capisce che è inutile il trattamento col cianuro di potassio.

Gruppo II. — Precipitato otte

... far passare una corrente di gas H^2S ...

... di rame è bene usare il solfuro d

... Si avrà così un precipitato che s

... bianco lattiginoso: lo solfo ciò indica

Parte solubile nel solfuro di ammonio (1° Sottogruppo).

... concentrato non altera il *solfuro di arsenico* ma scioglie il s... depositato di solfo, allo stato di tricloruro di antimonio, ... : $SnCl^4$.

... sono lavati e fatti bollire con *acido cloridrico concentrato* finch... la soluzione acida.

La soluzione può contenere *antimonio* e *stagno*. Si evapora d... una parte dell'acido cloridrico in eccesso e si aggiunge ... zinco alla soluzione. I fiocchi metallici che si producono ... separati dal resto della soluzione; si lavano per farli p... con HCl.

Il residuo si compone di antimonio. Si scioglie nell'acqua regia. La soluzione diluita è trattata con H^2S. Precipitato ranciato: Sb^2S^5.	La soluzione può conte... $SnCl^2$. Si addiziona con $HgCl^2$... tato bianco che divi... grigiastro: Sn.

B) Parte insolubile ne

... acido nitrico concentrato e puro (privo di cloro). Se il residuo è bianco o bianc...

Il residuo può contenere: ... La

Solfuro di mercurio:	**Solfato di piombo:**	*Precipitato:*
Nero, fioccoso. Si scioglie nell'acqua regia e si saggia quindi col cloruro stannoso e colla lastra di rame dopo aver scacciato l'eccesso d'acido.	Bianco, polverulento, solubile nel tartrato di ammonio. Annerisce col solfuro di ammonio.	Solfato di piombo. Sol... tartrato di ammoni... cipitabile in giallo ... mato potassico. NB. Benchè si sia pr... in prima il Pb coll'... se ne trova anche i... gruppo perchè il Pb... poco solubile.

... si saggia il liquido *primitivo* per vedere se contiene ... Questo saggio si è però fatto col primo trattamento che avrà precipitato il sale *mercuroso*.

... di argento ... nel primo ...

... precipitare la soluzione ammoniacale con acido solfidrico, indi trattare i due solfuri

rico in soluzione acida e calda. (V. pag. 96).

testo sia permanente. Si raccoglie il precipitato su un filtro e si lava con acqua solfurea. Si fa digerire il residuo si filtra. I solfuri di As, Sb, Sn, Au *e* Pt *restano sciolti allo stato di solfosali. Il liquido filtrato La parte insolubile nel solfuro di ammonio si analizzerà secondo* **B**). *Se per l'aggiunta dell'acido solforico senza di solfuri metallici nella soluzione; al contrario se il precipitato è fiocoso e più o meno colorato.*

A (Metodo 2°). **Parte solubile nel solfidrato d'ammonio** (1° Sottogruppo).

ato giallo o giallo ranciato (solfuro di Sn, As, Sb o una miscela di si riscalda con una soluzione di carbonato di ammonio e si filtra.		OSSERVAZIONI
zione contiene: solfuro d'ar- on poco *solfuro di stagno).* satura con ac. cloridrico per re il solfuro d'arsenico. Si on ac. nitrico fumante con- vapori nitrosi oppure con oridrico e poco clorato po- Si evapora, si scioglie nel- e si neutralizza con ammo- er l'aggiunta di nitrato di si ha arseniato d'argento. porzione si aggiunge am- , cloruro di ammonio e sol- magnesio e si avrà l'arse- mmonico-magnesico. care l'arsenico anche col- cchio di Marsh.	β) *Il residuo può contenere: solfuro d'antimonio* e *solfuro di stagno.* Il solfuro metallico si scioglie nell'acido cloridrico concentrato e poco clorato potassico. Si divide in due parti: 1° Si mette una parte della soluzione in contatto dello zinco su lastra di platino. Una macchia nera indica l'antimonio. 2° L'altra parte si tratta con zinco; si raccolgono i fiocchi bruni di Sb e Sn e si scaldano dopo lavati con ac. cloridrico. Lo stagno sciolto allo stato di $SnCl^2$ si riconosce col cloruro mercurico. Il residuo insolubile nell'acido cloridrico, sciolto nell'acqua regia, dà coll'acido solfidrico la reazione dell'antimonio.	Se dal colore bruno o nero del precipitato si dubiti della presenza di *platino* od *oro* si scioglierà il precipitato nell'acqua regia, si precipita il platino allo stato di cloroplatinato di ammonio e l'*oro* allo stato metallico coll'acido ossalico o col solfato ferroso. Nel liquido poi si cercherà lo Sn, Sb e As come è detto in **A** (Metodo 1°), dopo precipitazione con acido solfidrico.

io (2° Sottogruppo).

e non vi è solfuro di mercurio. Il piombo può restare in parte nel residuo allo stato di solfato.			
re: *piombo, bismuto, cadmio* e *rame.* Si tratta con acido solforico diluito:			
Il filtrato è sovrasaturato con ammoniaca:			
ecipitato: **di bismuto.** poco acido clo- trattandolo con l'acqua dà un in- ento bianco.	Il filtrato può contenere: **Rame:** La soluzione ammoniacale è azzurra. Evaporata l'ammoniaca ed acidulato il liquido si cerca il rame col ferrocianuro di potassio.	**Cadmio:** La soluzione ammoniacale è incolora. Coll'acido solfidrico precipita in giallo.	NB. Se Cu e Cd sono insieme, o meglio, per cercare il cadmio quando è presente il rame si tratta la soluzione ammoniacale con cianuro di potassio sino a scoloramento; l'acido solfidrico precipita solamente il cadmio in giallo (1).
lforico diluito all'ebollizione; il solo solfuro di cadmio è sciolto.			

Per evitare il trattamento col cianuro di potassio si possono separare il rame ed il cadmio nel modo seguente: la soluzione ammoniacale si evapora per scacciare gran parte dell'ammoniaca, si acidula con acido cloridrico e trattasi con acido solfidrico: i due solfuri CdS e CuS raccolti su filtro e lavati si fanno bollire con acido solforico diluito (preparato con 1 p. di acido e 5 p. di acqua), si scioglie il solfuro di cadmio e non quello di rame; la soluzione filtrata neutralizzata con ammoniaca darà coll'H^2S un precipitato giallo di CdS, mentre il residuo insolubile di CuS sciolto nell'acido nitrico e neutralizzato con ammoniaca darà le reazioni dei sali di rame.

La separazione dei metalli del Gruppo II è riassunta in **A** e **B** nella **Tabella V** a pagg. 94-95.

La separazione dei solfuri del 1° sottogruppo si può fare anche in altro modo tenendo conto che mentre il carbonato di ammonio scioglie il solfuro di arsenico non scioglie i solfuri di antimonio e di stagno; come è riassunto nella **Tabella V** a pag. 95 in **A** (metodo 2°).

Gruppo III.

Trattamento coll'ammoniaca in presenza di cloruro di ammonio.

Il liquido primitivo (A') dal quale furono separati i solfuri, si deve far bollire per scacciare l'acido solfidrico, poscia vi si aggiungono alcune goccie di acido nitrico e si riscalda di nuovo allo scopo di trasformare i sali ferrosi (se vi sono) in sali ferrici. È qui da ricordare che se il liquido primitivo conteneva dei sali ferrici questi per l'azione dell'acido solfidrico saranno stati ridotti a sali ferrosi:

$$FeCl^3 + H^2S = FeCl^2 + S + HCl.$$

Dopo ebollizione con acido nitrico si tratta il liquido con eccesso di ammoniaca, si fa bollire un poco e si filtra, conservando il liquido filtrato (A'') per la ricerca del Gruppo IV. Il precipitato ottenuto potrà contenere: gli idrati di ferro, cromo e alluminio, i fosfati di calcio, bario, stronzio e alluminio, gli ossalati, fluoruri e borati di bario, calcio e stronzio (1). In questo precipitato che può essere molto complesso è bene ricercare prima gli acidi fosforico, ossalico, borico e fluoridrico poichè la loro presenza richiede un trattamento speciale del precipitato.

L'*acido fosforico* si ricerca sciogliendo una piccola porzione del precipitato nell'acido nitrico, filtrando se occorre, e aggiungendo alla soluzione così ottenuta del molibdato di ammonio il quale se vi è acido fosforico darà, in presenza dell'acido nitrico, un precipitato giallo di fosfomolibdato di ammonio.

L'*acido borico* vi si riconosce trattando una porzione del precipitato con acido solforico ed alcol in una piccola cassula di porcellana, si accende l'alcol e si vede se la fiamma è colorata in verde; o più semplicemente si mette un poco del precipitato sul filo di platino, si bagna con acido solforico e si esamina alla fiamma Bunsen per vedere se questa colorasi in verde; o anche si scioglie in acido cloridrico diluito, si evapora, si aggiunge acqua e si saggia colla carta di curcuma che dopo seccata a 100° avrà color rosso persistente.

L'*acido ossalico* si scopre sciogliendo il precipitato in poco acido cloridrico, poi alcalinizzando con carbonato sodico per precipitare il bario, calcio e stronzio, se vi sono, allo stato di carbonato, si fa bollire e si filtra; il filtrato conterrà l'acido ossalico allo stato di ossalato sodico, si acidula con acido acetico e si tratta con cloruro di calcio che darà un precipitato bianco di ossalato di calcio.

L'*acido fluoridrico* si ricerca in un'altra porzione del precipitato trattandolo entro crogiuolo di platino con acido solforico e vedere se sviluppa acido fluoridrico che intacca il vetro.

Fatti questi saggi si possono presentare due casi: o il precipitato non contiene fosfati, borati, ossalati e fluoruri oppure contiene almeno qualcuno di questi composti.

α) *Assenza di fosfati, ossalati, borati e fluoruri alcalino-terrosi:* Il precipitato potrà contenere:

$$Fe(OH)^3$$
$$Al(OH)^3$$
$$Cr(OH)^3$$

e anche un poco di manganese.

Si dovrà osservare se il precipitato è completamente rosso od incoloro, se è verde o verdognolo, ecc. Si scioglie tutto il precipitato prodotto dall'ammoniaca, nell'acido cloridrico e ad una piccola porzione della soluzione si aggiunge del ferrocianuro di potassio che in presenza dei sali ferrici darà precipitato azzurro di *bleu di Prussia*.

Al rimanente della soluzione cloridrica si aggiunge un eccesso di potassa caustica e si fa bollire; si scioglierà così l'allumina:

$$Al(OH)^3 + KOH = AlO(OK) + 2H^2O$$

e rimarranno precipitati gli idrati di ferro e cromo con un poco di manganese. Si filtra ed al liquido filtrato si aggiunge del cloruro di ammonio in eccesso per riprecipitare l'allumina:

$$AlO(OK) + NH^4.Cl + H^2O = Al(OH)^3 + KCl + NH^3.$$

Nel precipitato insolubile nella potassa che potrà contenere anche il ferro, ricercato nella reazione precedente, si cerca il cromo e il manganese. Una

(1) Si veda ciò che è detto a pag. 88 riguardo la soluzione della sostanza.

parte di questo precipitato si metta su lamina di platino insieme a una miscela di carbonato sodico e nitro e poi si fonda; la massa fusa avrà colore giallo nel caso della presenza del cromo perchè si sarà formato del cromato potassico:

$$Cr^2O^3 + 2Na^2CO^3 + O^3 = 2CO^2 + 2Na^2CrO^4.$$

Però se vi era del manganese la massa ottenuta sarà verde o azzurro-verdastra, perchè si forma del manganato di sodio:

$$Mn^2O^3 + 2Na^2CO^3 + O^3 = 2MnNa^2O^4 + 2CO^2.$$

Una piccola quantità di manganese basta per impedire che si vegga la colorazione gialla del cromato, perciò nel caso della presenza del manganese, per ricercare il cromo bisogna trattare la massa fusa con acqua bollente, filtrare, acidulare il filtrato con acido acetico e aggiungere acetato di piombo, si avrà un precipitato giallo di cromato di piombo.

Evaporando a secco una porzione della soluzione cloridrica bisogna osservare se il residuo è totalmente solubile ancora nell'acido cloridrico; se si ha un residuo insolubile nell'acido cloridrico è indizio della presenza di *silice:* SiO^2; si saggia alla perla del sal di fosforo.

β) *Presenza di fosfati, ossalati, borati e fluoruri alcalino-terrosi.* — Riconosciuta la presenza di uno di questi acidi (fosforico, ossalico, borico, fluoridrico) nei saggi più sopra descritti si dovrà trattare il precipitato ottenuto coll'ammoniaca nel modo seguente: si scioglie nell'acido cloridrico, poi si aggiunge dell'acido solforico diluito e tre a quattro volumi di alcol; precipiteranno così allo stato di solfato il Ca, Ba, Sr. Si lava il precipitato e si fa bollire con carbonato sodico, che trasforma i solfati in carbonati:

$$CaSO^4 + Na^2CO^3 = CaCO^3 + Na^2SO^4,$$

si raccoglie sopra un filtro il precipitato dei carbonati e si analizza come sarà detto al Gruppo V.

Il liquido filtrato dai tre solfati di Ca, Ba e Sr, si deve evaporare per scacciare l'alcol, poi su una piccola quantità si cerca il *ferro* come fu detto più sopra. Al rimanente del liquido acido si aggiunge un eccesso di potassa, si fa bollire e si filtra: nel liquido filtrato vi potrà essere allumina, acido fosforico e acido ossalico. Per riconfermare la presenza dell'acido fosforico si acidula una piccola porzione del liquido con acido nitrico e si aggiunge del molibdato di ammonio. Per ricercare o riconfermare la presenza dell'acido ossalico si acidula un poco del liquido con acido acetico, si filtra occorrendo e trattasi il filtrato con cloruro di calcio, si avrà un precipitato bianco di ossalato calcare solubile nell'acido cloridrico.

La presenza dell'allumina si riconosce aggiungendo un eccesso di cloruro di ammonio alla soluzione potassica.

Il precipitato insolubile nella potassa può contenere Fe, Cr, Mn, Mg. Si scioglie nell'acido cloridrico, poi si aggiunge cloruro di ammonio ed ammoniaca e si filtra; nel filtrato si troverà soltanto il magnesio e si riconoscerà aggiungendo al liquido ammoniacale del fosfato sodico che produrrà il noto precipitato cristallino di fosfato ammonico-magnesico:

$$MgCl^2 + Na^2HPO^4 + NH^3 = MgNH^4PO^4 + 2NaCl.$$

Il precipitato insolubile nel cloruro di ammonio e ammoniaca potrà contenere Fe, Cr e Mn. Il ferro è già stato riconosciuto e qui si potrà ripetere le reazioni su una parte del precipitato sciolto in acido cloridrico; il resto del precipitato si fonde su lastra di platino con carbonato sodico e nitro per ricercarvi il cromo ed il manganese come fu detto.

Trovato il *ferro* nel precipitato ottenuto dall'ammoniaca in presenza del cloruro ammonico, bisogna verificare se nella sostanza data da esaminare esisteva allo stato di *sale ferroso* o di *sale ferrico;* bisogna quindi cercare il ferro nella soluzione primitiva prima del trattamento coll'acido solfidrico.

Il trattamento del precipitato del Gruppo III possiamo riassumerlo nella **Tabella VI** a pagina 98.

È questo il gruppo analitico in cui i principianti trovano le maggiori difficoltà.

Crediamo utile riassumere in un altro modo il procedimento che si può seguire per l'analisi del precipitato ottenuto dall'ammoniaca in presenza di cloruro di ammonio, nel caso della presenza dei fosfati, ossalati, ecc., insieme agli idrati di ferro, cromo e alluminio (Si vegga la **Tabella VI** *bis* a pagina 99).

Infine ricordiamo un altro metodo di separazione che sarà accennato anche nella ricerca degli acidi. Si possono precipitare le basi col carbonato sodico, in modo che gli acidi fosforico, borico, ossalico, ecc., rimangano sciolti in forma di sali sodici. A questo scopo si lava bene il precipitato ottenuto col cloruro di ammonio e l'ammoniaca, si scioglie a caldo in poco acido cloridrico, poi si fa bollire e si aggiunge a poco a poco una soluzione molto concentrata di carbonato sodico, tenendo sempre il liquido in ebollizione. Il liquido deve essere nettamente alcalino. Dopo raffreddamento si filtra. Nel liquido filtrato si cercano gli acidi fosforico, borico, ossalico, fluoridrico e silicico; mentre nel precipitato si debbono cercare il calcio, bario, stronzio e magnesio che vi saranno in forma di carbonato ed il ferro, cromo, alluminio e manganese che vi esisteranno in forma di idrati.

—

Tabella VI. Gruppo III. — **Trattamento del precipitato ottenuto coll'ammoniaca in presenza di cloruro di ammonio.** (V. pag. 97).

Il liquido separato dal precipitato ottenuto coll'acido solfidrico si fa bollire, si tratta con poche goccie di acido nitrico e di nuovo si fa bollire per qualche minuto. Si aggiunge cloruro di ammonio e ammoniaca, poi si fa bollire e si filtra. Il filtrato A'' serve per ulteriori saggi. Nel precipitato lavato si cercano gli acidi fosforico, borico, ossalico e fluoridrico come fu detto. Tutto il resto del precipitato si scioglie in acido cloridrico (liquido P) *e a seconda che vi sono o no fosfati alcalino-terrosi, ecc., si procede come segue:*

<table>
<tr><td colspan="2">α) Assenza di fosfati, ossalati, borati e fluoruri</td><td colspan="4">β) Presenza di fosfati, ossalati, borati e fluoruri.
(La soluzione cloridrica P, una porzione della quale si sarà trattata per la ricerca della silice, trattasi con acido solforico diluito e tre volumi di alcol; si filtra):</td></tr>
<tr><td colspan="2">Una piccola porzione del liquido cloridrico P trattasi con ferrocianuro o solfocianato. Colorazione azzurra o rossa indica il ferro. Il resto della soluzione cloridrica si fa bollire con eccesso di potassa e si filtra:</td><td rowspan="3">Precipitato.
Può contenere: Bario, Stronzio, Calcio. Si lava, si fa bollire con carbonato sodico ed il miscuglio dei carbonato di Ca, Ba e Sr si analizza secondo il gruppo V.</td><td colspan="3">Il liquido filtrato può contenere:
Gli idrati di ferro, cromo, alluminio, manganese e gli acidi borico, fosforico, fluoridrico e ossalico. Si evapora l'alcol e su piccola quantità di residuo si ricerca il ferro. Il resto del liquido si fa bollire con eccesso di potassa e si filtra:</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Il filtrato dà precipitato bianco col cloruro di ammonio: Allumina.</td><td rowspan="2">Il precipitato residuo fuso con carbonato sodico e nitro dà massa gialla oppure azzurro verde: Cromo, Manganese.</td><td rowspan="2">Nel filtrato possono essere:
Acido fosforico, la cui presenza si conferma trattando un poco di liquido con acido nitrico e molibdato.
Acido ossalico, la cui presenza si conferma acidulando un poco del liquido con acido acetico e poi col cloruro di calcio.
Alluminio, col cloruro di ammonio si avrà precipitato bianco.</td><td colspan="2">Nel precipitato si cercheranno gli idrati di ferro, cromo, manganese e magnesio;
Sciolto in acido cloridrico, in una porzione si conferma la presenza del ferro, ed il resto si tratta con cloruro di ammonio e ammoniaca, si fa bollire e si filtra:</td></tr>
<tr><td>Il liquido filtrato col fosfato sodico dà precipitato bianco giallo:
Magnesio.</td><td>Il precipitato si fonde su lamina di platino con carbonato sodico e nitro:
Massa gialla: Cromo.
Massa azzurro-verde: Manganese.</td></tr>
</table>

Tabella VI *bis*. Gruppo III. - Trattamento del precipitato ottenuto coll'ammoniaca. (V. pag. 97).

Dopo che il precipitato fu ben lavato si scioglie in poco acido cloridrico, si fa digerire con eccesso di soda o potassa caustica e poi si filtra se vi ha un residuo insolubile:

Il filtrato può contenere:	Il residuo insolubile può contenere:
Allumina, fosfato d'alluminio, idrato cromico (1).	*Idrato ferrico, fosfati di* Ba, Ca, Sr, Mg, *ossalati e borati alcalino-terrosi, fluoruro di calcio.*
Si fa bollire lungo tempo; se si ha un precipitato = **idrato cromico** (si saggia al cannello). Lo sciolto filtrato (dal cromo) si neutralizza con acido cloridrico, poi trattasi con carbonato di ammonio, oppure si tratta direttamente con cloruro di ammonio, se si ottiene un precipitato = **allumina** o **fosfato d'alluminio** (si saggia al cannello, per l'allumina). L'**acido fosforico** si cerca acidulando il liquido coll'acido nitrico e poi col molibdato ammonico.	Si scioglie questo residuo in poco acido cloridrico e la soluzione divisa in varie porzioni si sottopone ai saggi seguenti: 1° Si cerca il **ferro** col ferrocianuro K, ecc., ed il **cromo** colla potassa e PbO^2 o fusione con nitro su lastra di platino. 2° Il **bario** e lo *stronzio* colle soluzioni di gesso. 3° La **calce** coll'ossalato potassico ed acetato sodico (2). 4° Il **magnesio** si cerca trattando il liquido con acetato sodico (3), poi con cloruro ferrico sino a colorazione rossa, riscaldando all'ebollizione (4), il filtrato si precipita con carbonato ammonico (5) ed il liquido filtrato di nuovo si saggia con fosfato sodico, ecc. 5° Per l'**acido fosforico** si tratta a freddo con acetato sodico poi con una goccia di cloruro ferrico. Oppure la soluzione nitrica di parte del precipitato primitivo si tratta col molibdato. 6° Per l'**acido ossalico** si osservi che l'ossalato di calcio si precipita subito quando s'aggiunge acetato sodico perchè è insolubile nell'acido acetico. L'ossalato calcinato si trasforma in carbonato. 7° Il **fosfato di ferro** si precipita dalla soluzione, come l'ossalato calcare, per l'aggiunta di acetato sodico; è di color giallastro, fioccoso o gelatinoso. 8° Per il **fluore** si tratta un poco del precipitato primitivo con acido solforico, ecc.

(1) Se il precipitato ottenuto con NH^3 contiene del ferro allora questo tien seco l'ossido di cromo e questo non si scioglie più nella soda. Bisogna dunque cercare il cromo nel residuo insolubile ove è il ferro.

(2-3) L'acetato sodico serve a neutralizzare l'acido HCl e si mette in libertà acido acetico nel quale l'ossalato calcico e il fosfato ferrico sono insolubili.

(4) Si precipita fosfato ferrico se esisteva acido fosforico.

(5) Per separare $CaCO^3$ o $BaCO^3$ se vi esistevano il Ca o il Ba.

Gruppo IV.

Trattamento col solfuro di ammonio in presenza di NH^3 e NH^4Cl.

Se il liquido primitivo non ha precipitato con cloruro di ammonio ed ammoniaca, si tratta un poco del medesimo liquido con cloruro di ammonio, ammoniaca e solfuro di ammonio, non ottenendo anche in questo caso un precipitato restano esclusi il Ni, Co, Mn e Zn, e si passa al Gruppo V; se invece ottiensi un precipitato allora trattasi tutto il liquido con cloruro di ammonio, ammoniaca e solfuro di ammonio. Se infine il liquido primitivo ha precipitato col cloruro di ammonio e ammoniaca e precipita anche col solfuro di ammonio, trattasi tutto il liquido (A″) da cui fu separato il precipitato ottenuto coll'ammoniaca, direttamente con un lieve eccesso di solfuro di ammonio, si riscalda blandemente e si filtra. Il filtrato (A‴) servirà per la ricerca degli altri due gruppi. Il precipitato ottenuto col solfuro di ammonio, e che può contenere i solfuri di Ni, Co, Mn e Zn, si lava con acqua contenente un poco di solfuro di ammonio e si tratta poscia con una miscela fredda fatta con 1 p. di acido cloridrico e 5 p. di acqua solforata. Si sciolgono così i solfuri di manganese e di zinco, non si sciolgono i solfuri di nickel

e cobalto. Si filtra e si avrà così un *liquido filtrato* ed un *residuo*.

Il *liquido filtrato* si fa bollire per scacciare l'acido solfidrico, poi si tratta con eccesso di potassa che precipita il manganese allo stato di idrato, mentre lo zinco, che era sciolto allo stato di cloruro di zinco, resta sciolto dalla potassa allo stato di zincato:

$$ZnCl^2 + 4KOH = Zn(OK)^2 + 2H^2O + 2KCl.$$

Filtrando di nuovo si avrà un liquido che trattato con acido solfidrico darà un precipitato bianco di solfuro di zinco:

$$Zn(OK)^2 + H^2S = ZnS + 2KOH.$$

Il precipitato ottenuto dalla potassa potrà contenere dell'idrato di manganese che sarà biancastro appena formatosi, poi imbrunirà all'aria trasformandosi in ossido manganico. Su questo si potranno eseguire le reazioni del manganese.

Il *residuo* insolubile nella miscela di acido cloridrico e acqua solforata potrà essere formato dai solfuri di Ni e Co. Si scioglie quindi nell'acqua regia, si evapora per scacciare la maggior parte dell'acido e poi trattasi con acetato sodico e nitrito di potassio; si avrà così un precipitato giallo pesante del nitrito doppio di cobalto e potassio:

$$Co(NO^2)^3 + 3KNO^2.$$

Il liquido essendo acido, questo agisce sull'acetato di sodio, mette in libertà dell'acido acetico e così il liquido rimane acido per acido acetico e non per acido cloridrico; l'acido acetico scompone una parte del nitrito potassico dando acido nitroso e la reazione ha luogo nel modo seguente:

$$CoCl^2 + 5KNO^2 + 2HNO^2 =$$
$$= [Co(NO^2)^3.3KNO^2] + 2KCl + NO + H^2O.$$

Il liquido filtrato dal nitrito cobaltico-potassico potrà contenere il nickel; trattasi con potassa, la quale produrrà un precipitato *verde pomo* di idrato di nickel:

$$NiCl^2 + 2KOH = Ni(OH)^2 + 2KCl.$$

Possiamo riassumere il trattamento del precipitato del Gruppo IV nella **Tabella VII** seguente:

Tabella VII. GRUPPO IV. - **Trattamento del precipitato ottenuto col solfidrato ammonico.**

Il liquido ammoniacale dal quale fu separato il GRUPPO III *si tratta con solfuro di ammonio, ed il precipitato si lava con acqua solfurea.*

<table>
<tr><td colspan="3">Se vi è nickel il liquido filtrato dal precipitato col solfidrato è bruno perchè NiS si scioglie un poco nel solfidrato ammonico.
Il precipitato si tratta con acido cloridrico diluito e freddo (1 p. di acido e 3 p. di acqua).</td></tr>
<tr><td colspan="2">Si sciolgono i solfuri di:</td><td>Non si sciolgono i solfuri di:</td></tr>
<tr><td colspan="2">Manganese, Zinco.
Si scaccia per ebollizione l'acido solfidrico e si aggiunge un eccesso di soda e se occorre si filtra:</td><td rowspan="3">Nickel, Cobalto.
Si cerca il cobalto al cannello. Per cercare il nickel si scioglie il residuo nero nell'acqua regia e si tratta la soluzione con soda o potassa, s'avrà così l'idrato di nickel di colore verde mela.
Se vi ha cobalto, per cercare il nickel bisogna evaporare la soluzione nell'acqua regia a secchezza, aggiungere acido acetico e poi nitrito di potassio; dopo 12 ore si separa il nitrito di cobalto giallo ed il filtrato si esamina colla soda o potassa per vedere se precipita in verde.</td></tr>
<tr><td>Il filtrato contiene:</td><td>Il residuo contiene:</td></tr>
<tr><td>Zincato di sodio.
Nel liquido si fa passare acido solfidrico e si avrà il solfuro di zinco, bianco. Si saggia al cannello con soda e nitrato di cobalto.</td><td>Idrato di manganese.
Questo prima è biancastro poi diviene bruno. Si saggia su lastra di platino con carbonato sodico e nitro.</td></tr>
</table>

GRUPPO V.

Trattamento col carbonato di ammonio in presenza di cloruro di ammonio.

Se il trattamento del liquido primitivo col solfuro di ammonio ha dimostrato che non vi erano metalli appartenenti a questo gruppo, allora si fa un saggio trattando un poco del detto liquido primitivo con cloruro di ammonio e carbonato di ammonio, se non si ha precipitato si passa al Gruppo VI, ma se si ha un precipitato allora questo potrà contenere i carbonati di Ca, Ba, Sr. Se poi il liquido primitivo ha precipitato con solfuro di ammonio, allora si opera sul liquido primitivo filtrato (A‴) proveniente dal saggio pel Gruppo IV. Il liquido (A‴) da cui si sono separati i solfuri si acidula con acido cloridrico (o con acido acetico, se è bruno per solfuro di nickel passato attraverso al filtro) si fa bollire per scomporre il solfuro di ammonio e scacciare l'acido solfidrico e si filtra per separare il solfo che si sarà precipitato;

il filtrato, limpido e che già contiene del cloruro di ammonio, si alcalinizza con ammoniaca, si tratta con carbonato di ammonio in lieve eccesso, si riscalda solamente sino all'ebollizione per impedire che con una prolungata ebollizione si sciolga gran parte del precipitato, e dopo raffreddamento si filtra. Il filtrato (A'''') si conserva pel saggio VI. Saranno precipitati allo stato di carbonato i sali di Ca, Ba, Sr.

Il metodo seguente di separazione del Ba, Ca e Sr è basato sull'insolubilità dell'idrofluosilicato di bario.

Il precipitato, ben lavato, si ridiscioglie nella quantità minore possibile di acido cloridrico diluito, si concentra e ad una piccola quantità di soluzione si aggiunge acido idrofluosilicico ed alcol ($^1/_3$ circa del volume della soluzione); se vi è del *bario* precipiterà allo stato di *idrofluosilicato di bario:*

$$BaCl^2 + H^2SiF^6 = 2HCl + BaSiF^6.$$

Se non si è riscontrato il bario si cercano il calcio e lo stronzio aggiungendo alla soluzione cloridrica dell'ammoniaca ed un grande eccesso di solfato di ammonio, si fa bollire e si filtra. Al filtrato, che terrà sciolto il solfato di calcio, si aggiunge dell'ossalato di ammonio, e si avrà un precipitato bianco di ossalato di calcio, insolubile nell'acido acetico.

Se vi è un residuo insolubile nel solfato di ammonio sarà dovuto a solfato di stronzio; si fa bollire con soluzione di carbonato di sodio che trasforma il solfato di stronzio in carbonato di stronzio, si lava il precipitato con acqua, poi si scioglie nell'acido cloridrico e si aggiunge una soluzione di solfato di calcio (gesso), il quale produrrà un precipitato bianco di solfato di stronzio.

Se invece si è riscontrata la presenza del bario, trattasi tutta la soluzione cloridrica con acido fluosilicico ed alcol, come si è detto sopra pel saggio in piccolo, si lascia a sè per un'ora, si filtra, si scaccia dal filtrato l'eccesso d'alcol, poi si procede alla ricerca del calcio e stronzio, come fu detto sopra pel caso dell'assenza del bario.

Si può riassumere questo metodo di separazione del *bario, stronzio* e *calcio* nella Tabella seguente:

Tabella VIII. Gruppo V. - **Trattamento con cloruro di ammonio e carbonato di ammonio.**

<table>
<tr><td colspan="3">Si tratta il precipitato contenente $BaCO^3$, $CaCO^3$ e $SrCO^3$ con HCl, si evapora ed il residuo sciolto in poca acqua e contenente $BaCl^2$, $SrCl^2$ e $CaCl^2$ trattasi con acido idrofluosilicico H^2SiF^6 e circa $^1/_3$ di alcol; dopo un'ora circa si filtra:</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Precipitato: $BaSiF^6$ bianco cristallino.
Bario.</td><td colspan="2">Soluzione: Concentrata bene la soluzione, che può contenere Ca e Sr, si tratta con un grand'eccesso di solfato di ammonio e di ammoniaca e si fa bollire.</td></tr>
<tr><td>Precipitato: $SrSO^4$.
Stronzio.</td><td>Soluzione: Questa diluita con molt'acqua e trattata con ossalato di ammonio darà precipitato di CaC^2O^4 bianco, cristallino, insolubile nell'acido acetico.
Calcio.</td></tr>
</table>

Le traccie di calcio però in un liquido tanto ricco di ammoniaca e solfato di ammonio e quindi anche diluito, non si svelano facilmente coll'ossalato di ammonio. Sarà bene evaporare a secco il liquido per scacciare i sali ammoniacali e cercare il calcio nel residuo. Se non vi è bario e stronzio sarà facile cercare il calcio nella soluzione cloridrica primitiva, resa alcalina con ammoniaca. Ma se vi è bario e stronzio si potrà usare anche un altro metodo quale, ad esempio, quello basato sulla insolubilità del $BaCl^2$ e $Sr(NO^3)^2$ nell'alcol assoluto e sulla solubilità nello stesso solvente di $SrCl^2$, $CaCl^2$ e $Ca(NO^3)^2$. Si tratta dunque il residuo della soluzione cloridrica, ridotto a secco, e contenente $BaCl^2$, $SrCl^2$ e $CaCl^2$ con alcol assoluto e si scalda, poi si filtra, e si avrà:

Tabella VIII *bis.*

<table>
<tr><td rowspan="2">Residuo: $BaCl^2$. Si scioglie nell'acqua e ad una parte della soluzione si aggiunge del K^2CrO^4. Precipitato giallo: $BaCrO^4$. All'altra parte della soluzione si aggiunge una soluzione di solfato di stronzio. Precipitato bianco: $BaSO^4$.</td><td colspan="2">Soluzione: $CaCl^2.SrCl^2$. Si evapora a secco, poi si aggiunge acido nitrico e si evapora a secco e si rinnova tre volte il trattamento con acido nitrico. I cloruri sono trasformati in nitrati, che si scaldano con alcol assoluto e si avrà:</td></tr>
<tr><td>Residuo: $Sr(NO^3)^2$. Sciolto in acqua darà colla soluzione di solfato di calcio un precipitato bianco di $SrSO^4$.</td><td>Soluzione: $Ca(NO^3)^2$. Si aggiunge ad una parte della soluzione dell'acido solforico diluito. Precipitato bianco: $CaSO^4$; l'altra parte della soluzione è trattata con ossalato di ammonio. Precipitato bianco: CaC^2O^4 + aq.</td></tr>
</table>

Se la soluzione contiene uno solo dei tre metalli Ba, Sr, Ca, può facilmente essere riconosciuto nel modo seguente: si tratta il liquido con una soluzione di *solfato di stronzio*, la formazione di un precipitato rivela la presenza del Ba. Se non si forma un precipitato si aggiunge del solfato di calcio ad un'altra parte della soluzione, se si forma un precipitato sarà di $SrSO^4$; se non si forma precipitato è indizio della presenza del calcio che si ricerca coll'ossalato di ammonio.

Gruppo VI.

Ricerca del magnesio e dei metalli alcalini.

Questi metalli non precipitano con nessuno dei reattivi generali in presenza di cloruro di ammonio, e si debbono cercare nel liquido primitivo (A'''') proveniente dal trattamento col carbonato di ammonio. Questo liquido è ricco di sali ammoniacali, per cui bisogna evaporarlo entro cassula sino a secco, poi calcinare moderatamente sino a che siano scacciati i sali ammoniacali, e ciò bisogna fare tanto se contiene magnesio come se non ne contiene. Il magnesio si riconosce trattando un poco del liquido ammoniacale, prima dell'evaporazione, con fosfato di sodio, si otterrà il noto precipitato bianco cristallino di fosfato ammonico-magnesico. Si noterà inoltre che il magnesio sarebbe stato trovato nel Gruppo III se vi fosse qualcuno degli: acidi fosforico, ossalico, borico o fluoridrico.

Constatata la presenza del magnesio si sottomette *tutta la soluzione* al trattamento indicato più sotto per la separazione del magnesio, se invece è assente il magnesio si passa senz'altro alla ricerca dei metalli alcalini.

Separazione del magnesio dai metalli alcalini. — Scacciati i sali ammoniacali, come fu detto, si scioglie il residuo nell'acqua, si tratta con lieve eccesso di acqua di barite, o meglio, sino a reazione nettamente alcalina, si fa bollire, poi si filtra per separare la magnesia precipitata:

$$MgCl^2 + Ba(OH)^2 = Mg(OH)^2 + BaCl^2.$$

Dal filtrato bisogna togliere il bario che vi è sotto forma di $BaCl^2$ e l'eccesso di barite, mediante aggiunta a caldo di ammoniaca e carbonato di ammonio, oppure con acido solforico diluito, poi si filtra, si evapora a secco e di nuovo si calcina per scacciare *completamente* i sali ammoniacali. Sul residuo si cercano i metalli alcalini: K, Na, Li, come segue.

Ricerca del potassio, sodio e litio. — Questa ricerca si può fare per via secca e per via umida.

Per via secca. Si umetta un poco del residuo con HCl, poi si introduce nell'occhiello del filo di platino e si saggia alla fiamma Bunsen: una colorazione *gialla* indica il *sodio*, e questa colorazione non è mascherata dagli altri metalli alcalini; il *potassio* si riconosce alla fiamma *violetta* ed il *litio* al *colore rosso carmino*. Un vetro di cobalto lascia vedere il potassio in presenza del sodio; anche il prisma di indaco assorbe completamente la luce del sodio, e non lascia passare i raggi rosso-carminio del litio che attraverso uno strato sottile, e i raggi violetti del potassio attraverso uno strato grosso.

Anche collo spettroscopio si possono distinguere bene i metalli alcalini tra loro.

Per via umida. Il residuo ben secco si tratta con alcol assoluto, agitando e scaldando un poco; l'alcol scioglie il sale di litio e non quelli di sodio e potassio, e si potrà quindi avere un residuo.

Nella *soluzione* si cerca il litio evaporando l'alcol e riprendendo il residuo con poca acqua, poi si fa bollire con una soluzione concentrata di fosfato di sodio e un volume di ammoniaca. Si ha un precipitato bianco cristallino di $Li^3PO^4 + {}^1/_2H^2O$. Il precipitato colora la fiamma in rosso carminio.

Nel *residuo* si cerca il potassio e il sodio nel modo seguente: lo si scioglie in poca acqua e si divide in due parti *a*) e *b*).

La porzione *a*) si divide in due parti; ad una si aggiunge una soluzione concentrata di tartrato acido di ammonio o di sodio, e si avrà un precipitato bianco *cristallino* di tartrato acido di potassio: $C^4H^5KO^6$; all'altra porzione si aggiunge un poco di cloruro platinico e si avrà un precipitato giallo di *cloroplatinato di potassio:* K^2PtCl^6, che colora la fiamma in violetto.

La porzione *b*), che colora la fiamma in giallo, si tratta con piroantimoniato di potassio; si avrà precipitato bianco cristallino di *piroantimoniato di sodio:* $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$.

La ricerca dei metalli alcalini per via umida può farsi anche senza il trattamento coll'alcol e semplicemente nel modo seguente: si scioglie il residuo in poca acqua, vi si aggiunge una goccia di acido cloridrico, se è necessario, si filtra se non è limpido e si divide la soluzione in *tre* parti:

La 1ª parte si tratta con un eccesso di acido tartarico in presenza di acetato sodico, e si avrà un precipitato bianco cristallino di *tartrato acido di potassio*, pochissimo solubile nell'acido acetico:

$$KCl + C^4H^5NaO^6 = NaCl + C^4H^5KO^6.$$

La 2ª porzione si tratta con carbonato sodico e fosfato sodico, e si avrà un precipitato bianco di *fosfato neutro di litio:* $Li^3PO^4 + {}^1/_2H^2O$.

La 3ª porzione si alcalinizza con potassa, poi vi si aggiunge del piroantimoniato potassico che darà un precipitato bianco cristallino di *piroantimoniato sodico:* $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$.

Ricerca dell'ammoniaca. — È facile comprendere che i sali di ammonio non possono ricercarsi insieme agli altri sali alcalini, perchè durante il processo

analitico si è dovuto introdurre spesse volte dell'ammoniaca. Questa dunque si sarà trovata nei saggi preliminari ed inoltre se ne fa ricerca apposita sulla sostanza primitiva trattandone un poco con potassa caustica o con calce, e meglio scaldando anche un poco; l'ammoniaca dei sali ammoniacali si sviluppa in forma di gas incoloro con odore caratteristico, renderà azzurra la carta rossa di tornasole e manderà fumi bianchi di cloruro di ammonio quando si introdurrà nel tubo d'assaggio un bastoncino di vetro bagnato con acido cloridrico.

La ricerca dei metalli del Gruppo VI (Mg, K, Na, Li) o dell'ammoniaca si trova riassunta nella **Tabella IX** seguente:

Tabella IX. VI Gruppo.

Liquido che non è precipitato dall'acido cloridrico, nè dall'acido solfidrico, nè dall'ammoniaca in presenza di cloruro di ammonio, nè dal solfidrato di ammonio e nè dal carbonato di ammonio.

Esso può contenere: magnesio, potassio, sodio, litio e ammonio (Cs e Rb). *Si evapora una parte di questo liquido su lastra di platino. Se dopo riscaldamento non si ha un residuo è indizio che mancano il magnesio ed i metalli alcalini, si cerca allora l'ammoniaca nel liquido primitivo. Se si ha un residuo si cerca egualmente l'ammoniaca nel liquido primitivo.*

Ricerca della Magnesia	Ricerca del Potassio, Sodio e Litio	Ricerca dell'Ammoniaca
Si tratta *una parte* del liquido con fosfato di sodio (ed ammoniaca se non ve ne era in quantità sufficiente) e cloruro di ammonio se la soluzione non lo conteneva in precedenza. Si ha così un precipitato cristallino solubile nell'acido acetico che, se la magnesia è in piccola quantità, si forma lentamente e dopo prolungato agitamento. Si osservi che il Ba, Sr, Ca siano stati completamente precipitati, altrimenti precipiterebbero col fosfato di sodio.	1° Caso. *Mancanza di magnesio.* Si evapora il liquido (non quello trattato col fosfato sodico) a secco per scacciare i sali ammoniacali e nel residuo si cerca K e Na e Li alla fiamma (1). Se sono mescolati si cerca il K coll'acido tartarico o $PtCl^4$ ed alcol ed il litio, in soluzione concentrata, si precipita con fosfato di sodio; oppure si tratta il residuo dell'evaporazione con una miscela di alcol ed etere anidri che scioglie il LiCl il quale si riconosce alla fiamma. Si separa rigorosamente il K dall'Na trattando i cloruri corrispondenti con eccesso di soluzione alcolica di H^2PtCl^6, evaporando a secco e riprendendo con alcol assoluto e filtrando. Resta sul filtro il $2KCl.PtCl^4$. Il liquido filtrato si evapora a secco ed il residuo ($= 2NaCl.PtCl^4$) si calcina in crogiuolo di porcellana e si scioglie in acqua. La soluzione acquosa evaporata lascia dei cristalli di NaCl. 2° Caso. *Presenza di magnesio.* Si evapora a secco per scacciare i sali ammoniacali, ed il residuo sciolto nell'acqua si tratta con acqua di barite $Ba(OH)^2$ sino a reazione alcalina, si fa bollire e si filtra per separare il $Mg(OH)^2$. Si toglie l'eccesso di barite con acido solforico e si evapora il filtrato a secco. Nel residuo si cercano il K.Na e Li come nel 1° caso.	Si cerca l'ammoniaca in una parte del liquido primitivo. Si mette in libertà l'ammoniaca colla potassa e si riconosce all'odore, colla carta di tornasole ed ai fumi che dà coll'acido acetico. Colla soluzione alcalina di joduro mercurico e joduro potassico (reattivo di Nessler) dà un precipitato rosso bruno.

(1) Il color violetto della fiamma del K è mascherato da quella dell'Na. Interponendo tra la fiamma e l'occhio un vetro azzurro di cobalto si vede il violetto del K anche se in presenza di molto sodio.

K, Na, Li si riconoscono bene collo spettroscopio:
- K, due linee, una rossa, l'altra azzurro indaco.
- Na, linea gialla in D.
- Li, una linea rosso carminio tra B e C.

Ricerca degli acidi (*Idrogeni*).

La ricerca degli acidi deve sempre farsi dopo quella delle basi ossia dei metalli.

Nel capitolo a pagina 62 abbiamo già visto quali sono gli acidi più comuni e le loro reazioni distintive.

Come abbiamo visto, vi sono acidi *monobasici*, quali: HCl, HBr, $C^2H^3O.OH$, HNO^3, ecc.; *acidi bibasici*, quali: H^2SO^4, H^2SO^3, H^2CO^3, $C^4H^4O^4(OH)^2$, $H^2C^2O^4$, ecc.; *acidi tribasici*, quali: H^3PO^4, $C^6H^8O^7$ (acido citrico), H^3BO^3, ecc., e *acidi tetrabasici*, quale è l'*acido pirofosforico*: $H^4P^2O^7$.

Riguardo l'analisi è bene anche distinguere gli acidi minerali dagli *acidi organici*. Gli acidi organici veri hanno per caratteristica di contenere uno o più carbossili COOH, come ad esempio:

$CH^3.COOH$ acido acetico,
$C^6H^5.COOH$ » benzoico,
COOH—COOH » ossalico,
$CH^2.COOH$—$CH^2.COOH$ » succinico.

Molti acidi organici, oltre contenere uno o più carbossili, possono contenere uno o più ossidrili con funzione alcolica o con funzione fenolica; sono, ad esempio: acidi con funzione alcolica:

CH^3—CH.OH—CO.OH acido lattico;

COOH—CH.OH—CH^2—COOH acido malico;

COOH—CH.OH—CH.OH—COOH acido tartarico;

$CH^2.COOH$—C(OH)(COOH)—$CH^2.COOH$ acido citrico.

Sono ad esempio *acidi fenolici*:

$C^6H^4\langle^{OH}_{COOH}$ acido salicilico;

$C^6H^2\langle^{(OH)^3}_{COOH}$ acido gallico;

$C^{14}H^{10}O^9$ acido tannico.

È ancora da notarsi che vi sono molti composti organici che non sono veri acidi, nel senso che non contengono il carbossile, ma che ad ogni modo hanno reazione acida, formano dei sali, hanno insomma molti dei caratteri degli acidi e analiticamente bisogna metterli insieme ai veri acidi; tali sono:

H.CN acido cianidrico;
HS.CN » solfocianico;
$Fe(CN)^6H^4$ » ferrocianidrico;
$Fe(CN)^6H^3$ » ferricianidrico;
$C^5H^4N^4O^3$ » urico.

Gli acidi organici *liberi* quando si scaldano, o si scompongono o sublimano e volatilizzano senza colorarsi e carbonizzarsi, come, ad esempio, gli acidi ossalico, acetico, benzoico, succinico, salicilico, gallico, cianidrico; oppure si scompongono lasciando un residuo carbonoso, quali, ad esempio, gli acidi malico, tartrico, citrico, tannico, urico, ferrocianidrico. I *sali* degli acidi organici, quando si scaldano, nel maggior numero dei casi si scompongono, lasciando un residuo carbonoso, e questa anzi è la differenza principale che si è sempre stabilita fra gli acidi organici ed inorganici. Però vi sono alcuni sali di acidi organici che per l'azione del calore o non lasciano residuo carbonoso o lo lasciano molto lieve, come, ad esempio, gli *ossalati*, i *cianuri*, i *formiati*.

I reattivi che servono per la ricerca degli acidi possono manifestare la loro azione o producendo un precipitato incoloro, o producendo un precipitato colorato o infine producendo solamente una colorazione. I principali reattivi precipitanti sono: il *cloruro di bario*, il *cloruro di calcio*, l'*acetato neutro di piombo*, il *nitrato d'argento*. Fra i reattivi che possono produrre o un precipitato colorato o una colorazione il principale è il *cloruro ferrico*.

Abbiamo già detto che la ricerca analitica degli acidi in una sostanza data da analizzare deve essere fatta dopo quella delle basi, ossia dei metalli.

Possiamo nella ricerca degli acidi distinguere due casi:

1) **Ricerca degli acidi in composti solubili nell'acqua e negli acidi.** — Trovate le basi bisogna notare quali possono essere gli acidi che formano sali solubili con quelle, perchè la presenza di certi metalli esclude necessariamente la presenza di alcuni acidi. Se, ad esempio, in una soluzione acquosa *acida* avremo trovato dell'argento o un sale mercuroso, sarà inutile la ricerca degli acidi cloridrico, bromidrico o jodidrico; se in soluzione acida o neutra avremo trovato del bario, non si dovrà cercare l'acido solfo-

perchè il solfato di bario non è solubile anche in soluzione acida; se in una soluzione *neutra* avremo trovato del calcio o del bario non cercheremo gli acidi fosforico ed ossalico, perchè questi due acidi formano il fosfato di calcio o di bario e l'ossalato di calcio o di bario che sono insolubili nell'acqua.

Bisogna prima esaminare sempre se la soluzione è *neutra*, *alcalina* od *acida*. Se la soluzione è *alcalina* o *neutra* il liquido non conterrà nè fosfati, nè ossalati, alcalino-terrosi.

La soluzione alcalina deve essere neutralizzata con acido nitrico.

Bisogna notare che la presenza di molti metalli, specialmente dei metalli pesanti, rende incerta la ricerca degli acidi. Quindi se il composto o la soluzione data da analizzare non è un sale dei metalli alcalini o una miscela di sali alcalini, bisogna trasformarlo in sale a metallo alcalino mediante precipitazione col carbonato sodico. Si precipitano i metalli pesanti scaldando all'ebollizione la soluzione con carbonato sodico puro; i metalli restano così precipitati allo stato di *carbonato* o di idrocarbonato (Pb, Cu, Ca, Ba, Zn, ecc.) od allo stato di *idrato* ($Fe(OH)^3$, $Al(OH)^3$, ecc.) o di *ossido*. Il liquido filtrato, che è alcalino per l'eccesso di carbonato sodico e che contiene gli acidi allo stato di sali di sodio, si neutralizza in gran parte con acido nitrico o con acido cloridrico e una piccola porzione si neutralizza con acido acetico per la ricerca dell'acido nitrico.

Se il sale è insolubile nell'acqua, ma solubile negli acidi (ad esempio fosfato di calcio, carbonato di calcio, ossalato di calcio, fosfato di piombo, succinato di ferro, ecc.), bisogna trasformarlo in sale alcalino mediante ebullizione con carbonato sodico, come fu detto più sopra e a pag. 97; il metallo resta precipitato o allo stato di *carbonato* o di *ossido*, e l'acido o gli acidi se erano più, passano nella soluzione alcalina che si deve poi neutralizzare con acido nitrico o con acido acetico.

2) **Ricerca degli acidi in composti insolubili nell'acqua e negli acidi**. — I composti inorganici insolubili nell'acqua e negli acidi ben polverizzati si fondono con quattro volte il loro peso di carbonato sodico-potassico e la soluzione filtrata si neutralizza con acido cloridrico o con acido nitrico o con acido acetico, poi si analizza come nel 1° caso.

Se la soluzione o la sostanza data da analizzare ha reazione *acida* è meglio neutralizzarla con ammoniaca; se l'acido tiene in soluzione i fosfati, ossalati, borati e fluoruri alcalino-terrosi, questi precipitano quando si neutralizza. Gli acidi in questo stato sono stati riconosciuti nella ricerca delle basi (Vedi Gruppo III).

La ricerca delle basi ci avrà anche fatta svelare la presenza di altri acidi oltre a questi. Gli acidi *arsenico*, *arsenioso*, *antimonico* e *antimonioso* sono precipitati dall'acido solfidrico e quindi se vi erano si saranno trovati coi metalli del Gruppo II. L'*acido cromico:* H^2CrO^4, allo stato di cromato e bicromato, è ridotto dall'acido solfidrico in sesquiossido di cromo che resta sciolto nel liquido acido sotto forma di sale di cromo e questo si sarà riscontrato nel Gruppo IV. La colorazione del liquido primitivo in giallo o ranciato farà già sospettare la presenza di un cromato.

Anche il manganese sotto forma di permanganato o di manganato si sarà riconosciuto nella ricerca delle basi sia pel colore violetto o verde delle soluzioni di permanganato o di manganato, ma anche perchè l'acido solfidrico avrà ridotto questi sali e trasformato il manganese in sale di manganese (Vedi i caratteri dei manganati e permanganati nel capitolo *Manganese*, pag. 53).

Un vero metodo sistematico, come per le basi, non si conosce per la ricerca degli acidi.

Se la soluzione o la sostanza data da analizzare ha reazione *alcalina*, bisogna neutralizzarla mediante acido cloridrico o acido nitrico, ma la neutralizzazione del liquido può avere la conseguenza di precipitare i corpi seguenti:

Acido silicico: H^2SiO^3 gelatinoso. Non precipita però che in soluzione concentrata.

Acido antimonico. Solubile nell'acido tartarico.

Acido borico: $Bo(OH)^3$. Però solamente se la soluzione è concentrata.

Solfo: S^x. Nel caso che siano presenti acidi tionici od un polisolfuro.

Acido tunstico. Precipitato giallo, dai tunstati.

Acido molibdico. Precipitato bianco, solubile in eccesso di reattivo.

Jodo. Dalle soluzioni dei joduri contenenti jodati o nitriti.

Acido salicilico. Dai salicilati.

Acido benzoico. Dai benzoati.

Acido urico. Dagli urati solubili.

Acido tartarico. Sotto forma di *tartrato acido* se si acidula appena una soluzione d'un tartrato neutro.

Si osservi inoltre che molti cianuri dei metalli pesanti si sciolgono nel cianuro di potassio e acidulando il liquido si sviluppa acido cianidrico e riprecipita il cianuro pesante.

Così per le soluzioni di molti solfuri nei solfuri alcalini, se si acidulano precipita il solfuro insieme a solfo del polisolfuro alcalino.

Bisogna riflettere anche alla scelta dell'acido che può servire a neutralizzare o acidulare il liquido; se la sostanza contiene argento, piombo o sali mercurosi naturalmente non potrà acidularsi con acido cloridrico.

Fra gli acidi minerali ed organici ve ne ha dei gasosi, dei liquidi volatili o no, di quelli che col-

[illegible] ...rbonizzan- ... ore ... clorato o ... ene, prima ... egli acidi, tener ... agina stò e fare il ... cido solforico (Si ... [illegible] ... hanno il modo di ... generali ed organici

coi cinque reattivi più sopra indicati; la soluzione nella quale si fanno i saggi deve essere *neutra* per quanto è possibile.

Il nitrato d'argento è un reattivo così importante che, anche a costo di ripetere cose già dette, crediamo utile riassumere nella **Tabella XII** seguente il modo di comportarsi di molti acidi più comuni con questo reattivo:

Tabella XII.

[illegible]cidi precipitabili dal nitrato d'argento

[illegible] soluzione neutra:	Anche dalla soluzione acida:
[illegible] nitrico diluito (1):	*Il precipitato è insolubile nell'acido nitrico diluito:*
[illegible] Giallo. Precipita con [illegible] magnesio.	**Acido cloridrico.** Bianco, solubile nella ammoniaca e nell'iposolfito Na.
[illegible] bruno. Il liquido [illegible] dall'acido solfidrico.	**Acido bromidrico.** Bianco, solubile in ammoniaca. Il liquido primitivo per l'aggiunta di acqua di cloro colora in rosso il solfuro di carbonio.
[illegible] Il liquido primitivo [illegible] con SO^2.	
[illegible] bianco, insolubile nell'a- [illegible] e anch'esso in- [illegible]	**Acido jodidrico.** Giallastro, insolubile in NH^3. Il liquido primitivo con acido nitroso e colla d'amido si colora in azzurro.
[illegible] solubile nell'acido [illegible] solforico colora la	**Acido cianidrico** (come HCl). Il liquido primitivo dà, con sali ferroso-ferrici, potassa e acido cloridrico, l'azzurro di Prussia.
[illegible] bianco, che annerisce	**Acido ferrocianidrico.** Bianco, insolubile nell'ammoniaca. Il liquido primitivo, coi sali ferrici, dà azzurro di Prussia.
[illegible] bianco, che rapida- [illegible] in eccesso di ipo-	**Acido ferricianidrico.** Rosso bruno. I sali ferrosi dànno un precipitato azzurro intenso.
	Acido solfocianico. Bianco, difficilmente solubile nell' NH^3.
	Acido solfidrico. Nero, insolubile nell'NH^3. Coi sali di Pb e Cu dà precipitati neri. I solfuri alcalini dànno col nitroprussiato sodico un colore porporino.

[illegible] solubili nell'ammoniaca.

[illegible] modo di compor- [illegible] col cloruro [illegible] soluzione neutra. [illegible] sono riassunte [illegible] ferrico. [illegible] comportano [illegible] dal clo- [illegible] di ammonio [illegible] cristallino,

anche da soluzioni molto diluite, agitando. Il precipitato è solubile in tutti gli acidi, anche nell'acido acetico.

Acido tartarico. Precipitato bianco; solamente in soluzione concentrata. Il precipitato annerisce per riscaldamento.

Acido arsenico. — Precipitato bianco cristallino. Si comporta come quello dall'acido fosforico. La soluzione del precipitato nell'acido cloridrico però, trattata a caldo coll'acido solfidrico, dà precipitato *giallo.*

Tabella XI.

(V. pag. 106).

Modo di comportarsi degli acidi, in soluzione neutra, col cloruro di bario, cloruro di calcio, nitrato di argento, cloruro ferrico ed acetato neutro di piombo.

ACIDI	COL CLORURO DI BARIO	COL CLORURO DI CALCIO	COL NITRATO D'ARGENTO	COL CLORURO FERRICO	COLL'ACETATO NEUTRO DI PIOMBO
Solforico	precipitato bianco, insolubile nell'HCl	precipitato bianco, solubile nell'HCl	—	—	bianco, solubile nella potassa e nel tartrato di ammonio
Solforoso	bianco, solubile nell'HCl; sviluppo di SO^2.	bianco, solubile nell'HCl	bianco che a caldo si decompone in Ag e Ag^2SO^4	color rosso brunastro	bianco
Cromico	giallastro	—	rosso bruno, solubile nell'HNO^3	—	giallo, solub. nella KOH, insolubile nell'ac. nitrico diluito
Fosforico	bianco, solubile nell'HCl	bianco, solubile nell'acido acetico	giallo, solubile in acido nitrico e nell'ammoniaca	giallognolo, solubile in HCl, insolubile nell'acido acetico	bianco, solubile nella KOH
Fosforoso	—	bianco, solubile nel cloruro di ammonio	bianco che coll'ammoniaca annerisce	—	bianco
Fluosilicico	bianco, insolubile in HCl (in soluzione non molto diluita)	—	—	—	bianco
Metafosforico . .	bianco, solubile nell'HCl	bianco, voluminoso	bianco, solubile in ammoniaca e nell'HNO^3	bianco	bianco, voluminoso
Pirofosforico . . .	bianco, solubile in HCl	bianco, solubile in eccesso di pirofosfato	bianco, solubile in ammoniaca e nell'HNO^3	bianco, solubile in eccesso di pirofosfato	bianco, gelatinoso, solubile in eccesso di pirofosfato
Fluoridrico	bianco	bianco, gelatinoso, insolubile nell'acido acetico	—	—	bianco
Borico	bianco, solubile in HCl	bianco, solubile	bianco, solubile nell'ammoniaca ed acido nitrico	giallo (solamente in soluzione neutra)	bianco, solubile in eccesso di sale di piombo
Carbonico	bianco, solubile con effervescenza in HCl	bianco, solubile con effervescenza in HCl	bianco grigio, solubile in ammoniaca e nell'HNO^3	bruno rossastro	bianco, solubile con effervescenza nell'HNO^3
Silicico	bianco	bianco	giallo (solamente in soluzione concentrata)	—	bianco, solubile nell'HNO^3
Ossalico	bianco, solubile nell'HCl	bianco, insolubile nell'acido acetico	bianco, solubile in molto acido nitrico	giallo	bianco, solubile nella KOH e nell'HNO^3

			nell'ammoniaca ed insolubile nell'HNO^3		bollente
Jodidrico	—	—	giallo, assai difficilmente solubile nell'NH^3, insolubile nell'acido nitrico	—	giallo, solubile in molta acqua bollente
Cianidrico	—	—	bianco, solubile nell'NH^3, solubile nell'HNO^3 bollente, seccato e calcinato dà CN	—	bianco, solubile nell'HNO^3, insolubile nel cianuro di potassio
Solfocianico	—	—	bianco, difficilmente solubile nell'ammoniaca	colorazione rossa intensa che scompare con $HgCl^2$	bianco
Ferrocianidrico	—	—	bianco, insolubile nell'NH^3	azzurro, colla KOH precipitato rosso mattone	bianco, insolubile nell'HNO^3
Ferricianidrico	—	—	bruno rossastro solubile nell'ammoniaca	colorazione bruna	—
Solfidrico	—	—	nero, solubile nell'HNO^3	In soluzione acida, deposito di solfo e in soluzione alcalina precipitato nero di FeS	nero, solubile a caldo nell'acido nitrico
Ipocloroso	—	—	bianco (AgCl)	—	bianco, diventa bruno a caldo formandosi PbO^2
Clorico	—	—	—	—	—
Perclorico	—	—	—	—	—
Jodico	—	—	bianco, solubile nell'NH^3; coll'SO^2 si trasforma in AgJ	—	bianco, quasi insolubile nell'acqua
Formico	—	—	bianco, che diventa poi nero per Ag ridotto	color rosso brunastro che scompare con HCl, all'ebollizione precipitato bruno	—
Acetico	—	—	— (bianco, se in soluzione concentrata)	id.	—
Tartarico	bianco	bianco, solubile nella potassa, solubile nel cloruro di ammonio	bianco	impedisce la precipitazione del cloruro ferrico colla potassa	cristallino, solubile nell'HNO^3 e nell'NH^3
Citrico	—	—	bianco	—	—
Succinico	—	—	bianco	rosso bruno	precipitato bianco
Salicilico	—	—	bianco	violetto rosso	id.
Benzoico	—	—	bianco	giallastro	id.
Tannico	—	—	biancastro	azzurro cupo	bianco

Tabella X. Modo di comportarsi degli acidi più importanti, o loro sali, per riscaldamento con acido solforico concentrato. (V. pag. 106).

Si saggia il composto secco, in tubo di vetro, con 3-4 volumi di acido solforico concentrato, e si scalda, non però al punto d'ebollizione dell'acido solforico.

Tutti gli acidi che sono per se stessi volatili o che subiscono una scomposizione per l'azione dell'acido solforico, sviluppano un vapore o un gas, dalle proprietà dei quali si possono, nella maggior parte dei casi, aver indizi intorno alla natura dell'acido o dei suoi sali.

ACIDI NON VOLATILI	ACIDI VOLATILI O SCOMPONIBILI CON SVILUPPO DI PRODOTTI VOLATILI			
Non si sviluppano nè gas nè vapori.	Si sviluppa un gas o vapore colorato.	Si sviluppano gas o vapori non colorati.		
			Il composto si decompone per riscaldamento	
Il composto non imbrunisce per riscaldamento.	Il composto non imbrunisce per riscaldamento.	Il composto non annerisce per riscaldamento.	il più delle volte senza separazione di carbone.	con separazione di carbone.
Acido silicico: riconoscibile al cannello col sale di fosforo. **Acido borico:** colora la fiamma in verde; reazione colla carta di curcuma. **Acido fosforico:** precipitabile, in soluzione neutra, dall'ammoniaca, cloruro di ammonio e solfato di magnesio; se in soluzione acida, col cloruro ferr. e acetato sodico. **Acido solforico:** i suoi composti dànno una massa epatica col sale di soda sul carbone. **Acido jodico:** col solfato ferroso + calore = vapori di jodo; i suoi composti deflagrano sul carbone.	**Acido jodidrico:** vapori violetti di jodo che colorano in azzurro l'amido. **Acido bromidrico:** vapori rosso-bruni di bromo. **Acido clorico:** gas giallo verdastro di ClO^2; i suoi composti deflagrano sul carbone. **Acido ipocloroso:** gas giallo verdastro che scolora l'indaco. **Acido nitroso:** vapori rossi; si scompone anche con acido solforico diluito od acido nitrico. **Acido nitrico:** appena colorato; per l'aggiunta di $FeSO^4$ o di materie organiche si colora in rosso scuro.	**Acido carbonico:** intorbida l'acqua di calce. **Acido solforoso:** riconoscibile all'odore; colora la soluzione di cromato potassico in verde. **Acido solfidrico:** riconoscibile all'odore e colla carta ad acetato di piombo. HCl: fumi bianchi irritanti; precipita la soluz. di $AgNO^3$ sospesa in gocciola ad un cannello. HNO^3: quasi incoloro; si colora in rosso col $FeSO^4$ o vapori rossi con tornitura di rame. HJ: fumi bianchi irritanti; intacca il vetro.	**Acido ossalico:** sviluppa CO^2 + CO; il sale di calcio è insolubile nell'acido acetico. **Acido formico:** sviluppa solamente CO. **Acido cromico:** sviluppa ossigeno ed il liquido è colorato in bruno o verde; colora in verde il sale di fosforo. **Iposolfiti:** sviluppano SO^2 e si ha deposito di S; dànno una massa epatica col sale di soda sul carbone. **Acido cianidrico:** sviluppa CO; coll'HCl i cianuri dànno HCy gas incoloro di odore di mandorle amare.	1° *Acidi non volatili.* Tutti i composti di questi acidi si scompongono con sviluppo di SO^2, CO, CO^2 per l'azione dell'acido solforico ed anneriscono. **Acido tartarico:** il sale acido di potassio è poco solubile nell' H^2O ma solubile nella potassa. **Acido citrico** e **Acido malico.** V. **Tabella XV.** **Acido tannico:** coagula l'albumina; è colorato in azzurro intenso dai sali ferrici. 2° *Acidi volatili.* I loro composti non anneriscono o poco coll'acido solforico. **Acido acetico:** dà coll'acido solforico con alcol l'etere acetico. **Acido benzoico** e **Acido succinico:** i loro sali neutri sono precipitati in giallo bruno dal cloruro ferrico. **Acido salicilico:** i suoi sali si colorano in violetto col cloruro ferrico.

Tabella XIII. **Modo di comportarsi di alcuni acidi col cloruro ferrico.** (V. pag. 106).

SI FORMA UN PRECIPITATO	SI HA COLORAZIONE MA NON PRECIPITATO:
[illegible] soluzione è diluita si ha colorazione ed [illegible] si forma dopo un certo tempo):	
[illegible] HCl: **Acido ferrocianidrico:** azzurro [illegible] è scomposto dalla potassa [illegible] ferrocianuro di potassio.	1) *In presenza di acido* HCl *libero:* **Acido ferricianidrico:** rosso bruno. I sali ferrosi dànno precipitato azzurro. **Acido solfocianico:** rosso sangue che non scompare con HCl ma bensì col cloruro mercurico o col cloruro d'oro. **Acido meconico:** rosso intenso. Il colore non scompare col cloruro mercurico.
[illegible] *con acido ace-* [illegible] contiene HCl libero si [illegible] di sodio che [illegible] libero): [illegible] insolubile [illegible] HCl. [illegible] Precipita [illegible] [illegible] Quest'acido sarà [illegible] [illegible] soluzione [illegible] [illegible] soluzione [illegible] dall'HCl [illegible] [illegible] La [illegible] con am [illegible]	2) *In soluzione neutra e la colorazione scompare coll'acido cloridrico:* **Acido formico:** rosso bruno. Riduce i sali di argento e di mercurio. **Acido acetico:** rosso bruno. Il liquido primitivo con alcol ed acido acetico dà odore di etere acetico. **Acido solforoso:** rosso bruno. Il colore scompare per riscaldamento. Con HCl sviluppa SO^2. **Acido salicilico:** violetto rosso. La soluzione primitiva non troppo diluita con HCl precipita l'acido salicilico solubile 156°). **Acido gallico:** azzurro nero. Il liquido primitivo non precipita la gelatina.

[illegible]

Acidi vegetali — [illegible] trovansi nel [illegible] acidi *ossalico*, [illegible] Più sopra [illegible] distinguano [illegible] Sarà utile [illegible] deve pro- [illegible] sia dato [illegible] e se- [illegible] e quattro [illegible] **Tabella XV** (pag. 109). [illegible] differenze tra [illegible] dell'acido [illegible] **Tabella XVI** (pag. 110)

Tabella XIV. **Corpi che scolorano la soluzione di indaco.** (V. pag. 108).

(*La quantità di soluzione di indaco da aggiungere al liquido deve essere piccola*).

I. Senza aggiunta di un acido:	II. Per aggiunta di un acido (cloridrico o solforico) e riscaldamento:	III. Scaldati con acido concentrato sviluppano *cloro:*
Cloro e Bromo liberi. Acido ipocloroso e Ipocloriti. Acido nitrico libero. Biossido di cloro o Euclorina. Alcali caustici. Solfuri alcalini.	**Nitrati.** Dànno inoltre un anello nero con acido solforico e solfato ferroso. I nitrati dei metalli pesanti, per sè, e i nitrati alcalini e alcalino-ferrosi dànno, per riscaldamento con rame e acido solforico, vapori rossi. **Clorati, Jodati, Bromati.** Calcinati lasciano un residuo di cloruro, bromuro e joduro. Il composto secco coll'acido solforico dà colorazione e vapori gialli (clorati), o vapori bruno-rossi (bromati); con acido solforico e solfato ferroso, vapori violetti (jodati).	Tutti i composti indicati in II e gli ipocloriti ed inoltre: Alcuni biossidi: MnO^2.PbO^2, il minio, ecc. Acido cromico e cromati, permanganati e seleniati.

Tabella XV. **Separazione degli acidi ossalico, tartarico, citrico e malico.** (V. pag. 108).

Si tratta il liquido con cloruro di calcio e con eccesso di acqua di calce sino a reazione alcalina.

Si ottiene un precipitato: Acido ossalico; » tartarico. Il precipitato, contenente *ossalato* e *tartrato di calcio*, si tratta, a freddo, con KOH.		*Non si ottiene un precipitato:* Acido citrico; » malico. Il liquido filtrato, contenente *citrato* e *malato di calcio*, si riscalda sino all'ebollizione, si mantiene in ebollizione, e si filtra rapidamente.	
Non si scioglie. Il residuo contiene:	*Si scioglie.* La soluzione filtrata contiene:	Il precipitato contiene:	Il filtrato contiene:
Ossalato di calcio.	**Tartrato di calcio.**	**Citrato di calcio.**	**Malato di calcio.**
È insolubile nell'acido acetico, nel cloruro rameico e nel cloruro di ammonio; solubile nell'HCl.	Il precipitato è solubile nell'acido acetico; il precipitato si scioglie nella potassa, e per ebollizione dà precipitato gelatinoso.	Solubile nel cloruro rameico.	Si evapora la soluzione; si tratta con alcol che darà un precipitato.

Tabella XVI. Differenze fra gli acidi ossalico, tartarico e racemico. (V. pag. 108).

	Acido ossalico	**Acido tartarico**	**Acido paratartarico o racemico**
Col $CaCl^2$ precipitato solubile nell'HCl e che riprecipita coll'NH^3	sì	no	sì
Il precipitato precedente si scioglie nella potassa e precipita alla ebollizione	no	sì	sì
Coll'acqua di calce sino a reazione alcalina, precipitato bianco, insolubile nel cloruro di ammonio e nell'acido acetico (1)	sì	no	sì
Col solfato di calcio in eccesso, precipitato bianco (insolubile nell'acido acetico e nel cloruro di ammonio) subito	sì	no	no
Id. precipitato dopo 10-15 minuti	sì	no	sì

(1) In alcuni libri di analisi trovasi affermato che il paratartrato di calcio si scioglie nell'acido acetico. Ciò non è esatto: appunto perchè anche il paratartrato è insolubile nell'acido acetico è possibile la confusione dell'acido paratartrico coll'acido ossalico, in un esame microchimico ad esempio. Berthelot e André (1886) hanno fatto a questo proposito interessanti ricerche.

Tenendo conto, per un insegnamento elementare, solamente degli acidi minerali più comuni, possiamo dividerli in *tre* gruppi, secondo il modo con cui si comportano i loro sali col *cloruro di bario* e col *nitrato d'argento:*

1° Gruppo. — Acidi che in soluzione neutra precipitano col *cloruro di bario* (V. **Tabella A**).

2° Gruppo. — Acidi che in soluzione acidulata con acido nitrico non precipitano col cloruro di bario ma precipitano col *nitrato d'argento* (V. **Tabella B**).

Tabella A. Acidi che in soluzione neutra precipitano col $BaCl^2$.

Il precipitato è insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico:	*Il precipitato è solubile nell'acido cloridrico:*
Acido solforico. **Acido idrofluosilicico.**	1) Con effervescenza: **Acido carbonico.** » **solforoso.** 2) Con riprecipitazione dell'acido, se la soluzione è abbastanza concentrata: **Acido silicico.** 3) Solubile nell'acido cloridrico dando un liquido limpido: **Acido fosforico.** » **fluoridrico.** » **cromico.** » **ossalico** (1). » **borico** (se la soluzione è molto concentrata, può riprecipitare dell'acido borico).

(1) L'acido cromico sarà stato riconosciuto durante la ricerca delle basi essendo trasformato dall'acido solfidrico in sesquiossido di cromo e quindi in un sale di cromo, che precipita poi coll'ammoniaca.

Tabella B. Acidi che non precipitano col $BaCl^2$ bensì col nitrato d'argento.

Acido cloridrico	prec.	bianco	di AgCl	Solubile nell'ammoniaca, insolubile nell'HNO^3 anche bollente.
» **bromidrico**	»	giallognolo	di AgBr	Solubile nell'ammoniaca, insolubile nell'HNO^3. Dal liquido primitivo si avrà la reazione del bromo.
» **jodidrico**	»	giallo	di AgJ	Quasi insolubile nell'ammoniaca, insolubile nell'HNO^3, insolubile nel carbonato di ammoniaca.
» **cianidrico**	»	bianco	di AgCN	Solubile nell'ammoniaca, insolubile nell'HNO^3 freddo, solubile nel bollente. Il liquido primitivo darà le altre reazioni dei cianuri.
» **solfidrico**	»	nero	di Ag^2S	
» **ferrocianidrico**	»	bianco giallognolo	di $FeCy^6Ag^4$	Il liquido primitivo precipita in azzurro col cloruro ferrico.
» **ferricianidrico**	»	rosso ranciato	di $FeCy^4Ag^3$	Il liquido primitivo si colora in bruno col cloruro ferrico e precipita in azzurro col solfato ferroso.

Riconoscimento dei cloruri, bromuri e joduri quando sono insieme. — Se in una sostanza data da analizzare si trovano contemporaneamente dei cloruri, bromuri e joduri può riescire difficile trovare qualcuno di questi, specialmente se in piccola quantità. Un metodo di separazione di questi tre composti è basato sul fatto che mentre il cloruro d'argento si scioglie nel carbonato di ammonio, non si sciolgono il bromuro ed il joduro e che mentre il bromuro è solubile nell'ammoniaca diluita non vi è solubile il joduro.

Si precipita la soluzione con lieve eccesso di nitrato d'argento, si lava la miscela di cloruro, bromuro e joduro d'argento per decantazione, ed il precipitato si fa bollire per 2-3 minuti con 80-100 p. di soluzione di sesquicarbonato di ammonio, si lascia in riposo alcuni istanti, si decanta e si fa di nuovo bollire con altro carbonato di ammonio.

La soluzione ammoniacale contiene il cloruro di argento insieme a una traccia di bromuro. Acidulato il liquido ammoniacale con acido nitrico precipita il cloruro d'argento. Il residuo di joduro e bromuro d'argento, insolubile nel carbonato di ammonio, si tratta con ammoniaca al 5 % che scioglie il bromuro d'argento (con traccie di joduro) mentre quasi tutto il joduro d'argento rimane indisciolto (Hager).

Dalla soluzione ammoniacale si precipita il bromuro d'argento coll'acido nitrico. I precipitati ottenuti dalle soluzioni ammoniacali ed il joduro d'argento, possono essere poi fusi col carbonato di sodio; sciolto il prodotto della fusione in acqua, si saggiano i liquidi filtrati che contengono gli alogeni allo stato di quasi purezza.

Si può cercare il *cloro*, in presenza del *jodo* e del *bromo*, nel modo seguente: si scalda la soluzione, che deve contenere gli alogeni allo stato di sali alcalini od alcalino-terrosi, con dell'acido acetico e del perossido di piombo, sino a che, dopo riposo, il liquido sia diventato incoloro e che non abbia più l'odore ed il colore del bromo o del jodo. Il bromo ed una parte del jodo sono scacciati dall'acido acetico, il resto del jodo rimane in forma di jodato di piombo insieme al biossido di piombo messo in eccesso. Si filtra, si lava il precipitato con acqua bollente e nel liquido filtrato si cerca il cloro col nitrato d'argento (G. Vortmann).

Per riconoscere i *cloruri* in presenza dei *bromuri* e *joduri* si può anche distillare la miscela col bicromato potassico ed acido solforico come fu detto a pag. 70. Se vi sono solamente bromuri o joduri il liquido distillato è giallo o bruno e diventa incoloro con eccesso di ammoniaca, mentre se vi erano dei cloruri il distillato si colora in giallo coll'ammoniaca.

Nel caso che si abbiano solamente cloruri e joduri, si tratta col nitrato d'argento; il precipitato costituito di cloruro e joduro d'argento trattasi con ammoniaca, la quale non scioglie il joduro mentre scioglie il cloruro d'argento ed il liquido ammoniacale acidulato con acido nitrico lascierà riprecipitare il cloruro d'argento.

Ricerca dei cloruri, bromuri e joduri in presenza dei cianuri, solfocianuri e dei ferrocianuri e ferricianuri. — Si noterà prima, che un precipitato col nitrato d'argento completamente incoloro non può contenere *ferricianuro d'argento*. I *solfocianuri* e *ferrocianuri* si riconoscono alla loro reazione caratteristica coi sali ferrici.

(1)
dall'acid
l'ammoni

Quando una sostanza finemente polverizzata, trattata successivamente con acqua, acido solforico ed a
acidi in modo tale, che se ne possano trarre conclusioni certe sulla natura del composto insolu
Il modo con cui deve esser fatta la disaggregazione dipende in molti casi dai risultati delle prove pre
insolubile secondo questa Tabella, si riduce la sostanza in polvere fina, si fa fondere con 4 p. d
arsenico o un metallo facilmente riducibile (antimonio, zinco, piombo, bismuto, ecc.) è da evita

1. **Solfati** (*di bario, di stronzio e di piombo*). Scaldati con soda sul carbone dànno *Hepar*. I solfati di bario e di stronzio si disgregano per fusione con 4 p. di carbonato alcalino. Dopo trattamento con acqua e lavatura, si ha l'acido nella soluzione e la base nel residuo (divenuto solubile in acido cloridrico). Il solfato di piombo dà con soda un granulo metallico, annerisce col solfuro ammonico e si scioglie nel tartrato basico di ammonio. Il gesso è alquanto solubile nell'acqua.	2. **Acido silicico o silicati.** Con il sal di fosforo dànno uno scheletro di silice. La disaggregazione dei silicati scomponibili avviene con acido cloridrico; i silicati non scomponibili devono essere fusi con 3-4 p. di carbonato alcalino (o idrato di bario), poi trattati con acido cloridrico; la silice si separa mediante evaporazione con acido cloridrico. La disaggregazione può esser fatta anche con acido fluoridrico. La sostanza deve sempre usarsi finemente polverizzata.	Essi s tra vet lup l'ac La di 4 p con acq La sol la
6. **Ossido di stagno ed acido antimonico.** Scaldati con soda sul carbone dànno granuli metallici duttili o friabili e si colorano col solfuro d'ammonio. Diventano solubili negli acidi mediante fusione con 3-4 p. di carbonato alcalino. Sono pure solubili in solfuro d'ammonio giallo, in eccesso; bagnati in capsuletta di platino con acido cloridrico e messi a contatto con zinco, si riducono in metallo, il quale, nel caso di antimonio, si ha una macchia nera sul platino.	7. **Acidi titanico, tungstico, tantalico e niobico.** Dànno con sale di fosforo una perla azzurra, violetta o (se contengono ferro) rosso sangue; con zinco ed acido cloridrico, specialmente dopo fusione con bisolfato potassico, dànno una colorazione. La disaggregazione avviene per fusione con 6 p. di bisolfato o di carbonato alcalino.	(Il clo dàn Si sc dil bor tal La ga nit Il sol un tor az

in solubili (Disaggregazione). (V. pag. 113).

oncentrati, con acqua regia, non è solubile in alcuno di questi solventi, oppure non è intaccata o scomposta dagli isaggregata, *affine di poterne ricercare gli elementi costitutivi per via umida.*
no essere perciò eseguite con molta cura. Se non risultasse poi nessun indizio certo sul modo di trattare il composto *ssico, si tratta la massa fusa con acqua e il residuo lavato con acido cloridrico. Per tutti i composti che contengono* *li platino.*

tallici *cc.).* olforico concen- o che intacca il lo silicico si svi- he precipita col- per fusione con (completamente e bollitura con ,il residuo lavato, cloridrico).	**4. Allumina od alluminati.** Calcinati con soluzione di cobalto, dànno una massa azzurra, infusibile. La disaggregazione avviene per fusione con 3-4 p. di bisolfato di potassio o anche carbonati alcalini, e trattamento con acqua od acido cloridrico.	**5. Ossido di cromo** (*cromite o ferrocromato*). Con sale di fosforo e con borace dànno perle verdi, tanto nella fiamma ossidante quanto nella riducente. La disaggregazione avviene per fusione con bisolfato potassico o con una miscela di nitrato o clorato potassico e carbonato alcalino. Il ferrocromato, ridotto in polvere finissima, si scompone dopo aver subìto successivamente i due metodi di disaggregazione; l'ultima fusione (con carbonato alcalino e coll'ossidazione) contiene il cromo sotto forma di cromato alcalino solubile in acqua.
:allici *o d'argento*). **lici** *, ecc.).* joduro d'argento llo d'argento. e acido solforico li con calce e car- irazione del me- allico e con acido bo. n sale di fosforo si trasforma, per odico, che diventa lo cloridrico.	**9. Regoli metallici** (*osmio, iridio e residuo dei minerali di platino*). La massa insolubile ha splendore metallico oppure è nera, polverulenta, inalterabile alla calcinazione. La disaggregazione avviene per calcinazione della polvere mescolata con cloruro di sodio, in corrente di gas cloro, oppure per fusione con una miscela di idrato e clorato potassico.	**10. Carbone.** La massa insolubile è nera (nel diamante anche incolora) e dispare per forte calcinazione in crogiuolo di platino aperto o col cannello. Fusa con nitro, dà deflagrazione, con formazione di carbonato potassico e calcinata con ossido di rame (se si tratta di grafite, in corrente di ossigeno) fornisce acido carbonico.

cor limpida in una cassula di platino o di argento anche di porcellana, in mancanza delle prime, si aggiunge acqua, si fa bollire e si filtra, e nel trato si cercheranno gli acidi. Si deve lavare con qua calda anche il crogiuolo. Per evitare l'uso di ssula di porcellana è meglio, se il crogiuolo di atino non è troppo piccolo, fare la soluzione della assa entro il crogiuolo stesso, ripetendo i trattamenti con acqua calda. Si vegga *Disaggregazione*, ag. 23.

Sulla parte insolubile nell'acqua, che conterrà i arbonati di calcio, bario, stronzio, piombo, si versa ell'acido cloridrico, si diluisce la soluzione e si rocede alla ricerca delle basi.

Certi silicati conviene disgregarli fondendoli con barite.

I cromati e alluminati si disgregano meglio col solfato acido di potassio; si fonde la miscela; al rosso il solfato acido si scompone con sviluppo di SO^3, che attacca il cromo, il ferro, l'alluminio e li trasforma in solfati.

L'*acido solforico concentrato e caldo* disgrega molte sostanze; trasforma CaF^2 in HF, che intacca il vetro, e in $CaSO^4$; attacca molti silicati, distrugge molte sostanze organiche, ad esempio, il ferrocianuro potassico, dando solfato di ferro e di potassio; attacca il carbone dando SO^2 e CO^2:

$$C + 2H^2SO^4 = CO^2 + SO^2 + 2H^2O.$$

In queste operazioni bisogna avere molte avvertenze nell'uso dei vasi di platino; bisogna evitare l'uso dei vasi di platino con sostanze contenenti As, Sb, Ag, Bi, Pb, Sn che sono metalli facilmente riducibili, il fosforo, cloro, alcali, solfo. Se si deve fondere una sostanza con nitro e soda gli oggetti di platino restano più o meno attaccati in questa operazione.

Crediamo utile riprodurre la Tabella seguente, del Will (1), che riassume bene i modi di saggiare le sostanze insolubili (V. **Tabella XVII** qui annessa).

Ricerca di un sale.

La ricerca del metallo e dell'acido costituenti un sale è il caso più semplice ed occorre non poche volte di metterlo in pratica; è utile poi perchè serve a dare un'idea generale del modo di procedere per l'analisi di una miscela e abitua il principiante alla divisione dei metalli e degli acidi in gruppi.

Coi saggi preliminari si dovrà innanzi tutto osservare se il sale è volatile o no, se ha reazione neutra, acida o alcalina, se è incoloro o colorato, se è solubile nell'acqua o negli acidi, se scaldato sviluppa acqua o vapori colorati o con odore, ecc.

I. Sali solubili nell'acqua.

A) Ricerca del metallo.

1° Saggio. — Si tratta un poco della soluzione con poco acido cloridrico e se il liquido ha reazione alcalina si aggiunga acido cloridrico sino a reazione acida.

Non si forma un precipitato: mancanza di argento e sali mercurosi, e mancanza di grandi quantità di piombo. Si passa al saggio 2°.

Si forma un precipitato: si divide in due parti; si tratta una parte con ammoniaca. Il precipitato si scioglie . . . . **argento**.

non si scioglie ma diventa nero **sali mercurosi**.

» » resta bianco . . **piombo.**

Se il liquido conteneva silicati alcalini (avrà allora reazione alcalina), questi coll'acido cloridrico avrebbero dato un precipitato bianco di silice H^2SiO^3.

2° Saggio. — Al liquido acidulato con acido cloridrico si aggiunge dell'acido solfidrico in eccesso, si scalda un poco, si aggiunge ancora dell'acido solfidrico e si lascia a sè, quando non si ottenga subito un precipitato.

Non si ottiene precipitato: mancanza dei metalli: Bi, Cu, Pb, Cd, Hg, Sn, Au, Pt, As, Sb, e di *sali ferrici*.

Si produce un precipitato o intorbidamento: Se questo è biancastro sarà formato da solfo e quindi è indizio della presenza di . . . **sali ferrici.**

Se ne assicura saggiando il liquido primitivo con ferrocianuro potassico.

Se il precipitato è più o meno colorato si raccoglie su filtro, si lava con acqua solfurea, poi si tratta con solfuro di ammonio giallo e si osserva se sciogliesi o no:

1) Il precipitato si scioglie nel solfuro di ammonio:

a) Il precipitato era *nero:*

La soluzione primitiva del sale precipita col solfato ferroso . . . . **oro.**

(1) Will Enrico, nato nel 1812 e morto nel 1890, fu assistente di Liebig, poi professore di Chimica a Giessen. Oltre ai lavori sull'essenza di senape (con Körner), sull'esculina, sull'acido crotonico, ecc., debbonsi al Will un metodo di saggio delle potasse e sode commerciali, il metodo di dosamento dell'azoto nelle materie organiche sotto forma di ammoniaca per distillazione colla calce sodata (metodo Will e Warrentrapp). Scrisse una pregiata *Guida all'analisi chimica qualitativa* (1845) e le *Tavole per l'analisi qualitativa* (1846) che furono tradotte in quasi tutte le lingue e di cui si fecero numerose edizioni.

La soluzione primitiva non precipita in bruno col solfato ferroso, ma bensì in giallo col cloruro di potassio . . . . **platino.**

b) Il precipitato è *bruno:*

La soluzione primitiva precipita in bianco e poi in grigio col cloruro mercurico . . **sali stannosi.**

c) Il precipitato è *giallo:*

Si scioglie nell'acido cloridrico, e calcinato lascia un residuo bianco . . . . **sali stannici.**

È insolubile nell'acido cloridrico ma si scioglie nell'ammoniaca, e calcinato si volatilizza **arsenico.**

d) Il precipitato è *ranciato:*

È solubile nell'acido cloridrico e la soluzione su lamina di platino, trattata con un pezzetto di zinco, dà una macchia nera . . . . . . **antimonio.**

2) Il precipitato non si scioglie nel solfuro di ammonio.

a) Il precipitato è *nero* o *bruno;*

Non si scioglie nell'acido nitrico, anche bollente, ma bensì nell'acqua regia . . . **sali mercurici.**

È attaccato dall'acido nitrico concentrato e bollente dando residuo bianco insolubile; la soluzione primitiva precipita in bianco coll'acido solforico diluito e in giallo col cromato potassico . **piombo.**

Si scioglie nell'acido nitrico bollente e la soluzione precipita in bianco coll'ammoniaca **bismuto.**

Si scioglie nell'acido nitrico bollente e la soluzione con ammoniaca in eccesso si colora in azzurro . . . . **rame.**

b) Il precipitato è *giallo* . . . . **cadmio.**

3° Saggio. — Si tratta il liquido primitivo con un poco di acido nitrico, si fa bollire, poi si tratta con un poco di cloruro di ammonio ed infine con ammoniaca; se non si produce precipitato si passa al saggio 4°; se si ha un precipitato, questo potrà essere costituito da idrato ferrico, idrato cromico e idrato di alluminio:

a) Il precipitato è di color *rosso mattone:*

Il liquido primitivo col ferrocianuro di potassio si colora in azzurro . . . . . **sali ferrici.**

Il liquido primitivo col ferricianuro potassico si colora in azzurro . . . . . **sali ferrosi.**

b) Il precipitato è *bianco* o *biancastro:*

Si scioglie nella potassa caustica . **allumina.**

c) Il precipitato è *verde* o *verdastro:*

La sostanza primitiva fusa con nitro e carbonato sodico dà una massa gialla la cui soluzione acquosa precipita in giallo coll'acetato di piombo . **cromo.**

4° Saggio. — Si tratta il liquido primitivo con un poco di cloruro di ammonio, e poi ammoniaca e del solfuro di ammonio. Se non si ha precipitato si passa al saggio 5°. Se si ha un precipitato potrà essere formato dai solfuri di zinco, manganese, nickel, cobalto:

1) Il precipitato è *nero* e non si scioglie nell'acido cloridrico diluito (nickel o cobalto):

a) Si tratta il liquido primitivo con potassa e si ha un precipitato verde. . . . . . **nickel.**

b) Il liquido primitivo con potassa dà precipitato azzurro celeste che passa al rosso chiaro per ebollizione; il sale solido primitivo al cannello dà perla azzurra . . . . **cobalto.**

2) Il precipitato è *bianco:*

Il sale primitivo scaldato al cannello, poi di nuovo col nitrato di cobalto dà massa azzurro-verde **zinco.**

3) Il precipitato è di color *rosso* o *carneo:*

Un poco del sale fuso con nitro e carbonato sodico dà una massa azzurro-verde . . **manganese.**

5° Saggio. — Si tratta il liquido primitivo con cloruro di ammonio e poca ammoniaca, poi del carbonato di ammonio e si scalda blandemente. Se non si ha intorbidamento o precipitato si passa al saggio 6°. Se si ha un precipitato potrà esser dovuto al carbonato di calcio, o di bario, o di stronzio.

Si tratta il liquido primitivo con soluzione di gesso.

a) Si produce un precipitato:

Il precipitato formasi immediatamente ed il liquido primitivo precipita coll'acido fluosilicico **bario.**

Il precipitato non si produce che dopo un certo tempo ed il liquido primitivo non precipita coll'acido fluosilicico . . . . **stronzio.**

b) Non si forma un precipitato:

Il liquido primitivo precipita in bianco coll'ossalato di ammonio . . . . **calcio.**

6° Saggio. — Nel liquido che non ha precipitato col carbonato di ammonio si versa del fosfato di sodio e si agita con bastoncino. Non si manifesta precipitato: si passa al saggio 7°; se si ha un precipitato cristallino . . . . **magnesio.**

7° Saggio. — Non avendo avuto nessun precipitato coi reattivi precedenti, il sale dato da analizzare potrà essere di ammonio, potassio, sodio o litio.

a) Il sale scaldato si volatilizza tutto o in parte; trattato con calce o potassa, anche a freddo sviluppa ammoniaca . . . . **sali ammoniacali.**

b) Il liquido primitivo trattato col cloruro di platino dà precipitato giallo cristallino e tanto il sale primitivo quanto la soluzione colorano la fiamma in violetto . . . . **potassio.**

c) Il liquido primitivo non precipita col cloruro di platino, ma tanto il sale primitivo quanto la soluzione colorano in giallo la fiamma . . . **sodio.**

d) Il liquido primitivo o il sale colorano la fiamma in rosso carminio . . . . **litio.**

B) Ricerca dell'acido.

Fatti i saggi preliminari secondo la **Tavola X** V. pag. 107), si scioglie il sale nell'acqua e prima li passare alla ricerca dell' acido bisogna riflet-ere quale metallo si è trovato prima: se si è trovato in metallo alcalino si passa direttamente alla ri-erca dell'acido, se invece si è trovato un altro me-allo bisogna precipitarlo col carbonato di sodio e rasformare l'acido in sale sodico, com'è detto a agina 105.

Dai saggi preliminari si sarà visto se il sale è d acido minerale od organico; calcinato in un tu-etto dà residuo carbonoso se è un sale ad acido rganico, eccetto gli acidi: ossalico, formico e ciani-rico perchè la maggior parte dei loro sali non la-ciano residuo carbonoso.

1° Saggio. — Per aggiunta di acido cloridrico non si ha effervescenza nè precipitazione; restano sclusi gli acidi: carbonico, solforoso, solfidrico, silicico. Invece:

Si ha effervescenza:

Il gas sviluppato non ha odore o lieve, ed in-torbida l'acqua di calce . . . **acido carbonico.**

Il gas ha odore acuto piccante e annerisce una carta bagnata con bicromato potassico **ac. solforoso.**

Il gas ha odore di uova putride, annerisce una carta bagnata con acetato di Pb. . . **acido solfidrico.**

Non si ha effervescenza, ma formazione di un pre-cipitato gelatinoso:

Il precipitato raccolto e disseccato poi saggiato al cannello col sal di fosforo non si fonde, ma nuota nella perla . . . . **acido silicico.**

Questi acidi si trovano nella ricerca della base quando si fa il primo saggio. Anche gli acidi arsenico e arsenioso si trovano durante la ricerca della base, perchè sono compresi nel gruppo dei corpi che pre-cipitano coll'acido solfidrico. Ma il precipitato giallo ottenuto coll'acido solfidrico non ci dice se l'arsenico è allo stato di arsenito o di arseniato. Allora si tratta un poco della soluzione primitiva con qualche goccia di nitrato d'argento ammoniacale (1).

Si ha un precipitato:

Giallo chiaro . . . . . **acido arsenioso.**

Rosso mattone. . . . . **acido arsenico.**

Col solfato di rame:

Precipitato verde . . . . **acido arsenioso.**

» celeste chiaro . **acido arsenico.**

Se poi dalla ricerca della base risulta che nel li-quido vi è del cromo, bisogna pensare che questo può essere sotto forma di cromato. Le soluzioni dei cromati sono gialle o ranciate:

Il liquido primitivo più o meno colorito e neutro si tratta con:

Nitrato d'argento e dà un precipitato rosso; coll'acetato di Pb dà precipitato giallo e scaldato con alcol ed acido cloridrico diventa verde **ac. cromico.**

2° Saggio. — Ad una piccola quantità di liquido neutralizzato con ammoniaca, se acido, si aggiunge del cloruro di bario; se non si ha intorbidamento si passa al terzo saggio; se si ha un intorbidamento si tratta il precipitato con acido cloridrico;

Il precipitato è insolubile nell'acido cloridrico **acido solforico.**

Il precipitato si scioglie nell'acido cloridrico:

Il precipitato si scioglie anche nell'acido acetico; il liquido primitivo mescolato con ammoniaca, clo-ruro di ammonio e solfato di magnesio dà precipi-tato bianco cristallino . . . . **acido fosforico.**

Il precipitato è insolubile nell'acido acetico; il composto primitivo con acido solforico concentrato sviluppa una miscela di osido di carbonio e di ani-dride carbonica . . . . **acido ossalico.**

Il precipitato è solubile in molta acqua; il com-posto primitivo trattato con acido solforico concen-trato e saggiato alla fiamma la colora in verde; il liquido primitivo trattato con HCl e con carta di cur-cuma questa si colora in bruno . . **acido borico.**

3° Saggio. — Si acidula il liquido con acido ni-trico e si tratta con *nitrato d'argento:* se non si produce precipitato si passa al quarto saggio, se vi produce un precipitato (che potrà essere di solfuro, cloruro, cianuro, bromuro o joduro d'argento):

Il precipitato è nero:

(V. sopra) . . . . **acido solfidrico.**

Il precipitato è bianco o giallo. Si tratta con am-moniaca.

Il precipitato si scioglie: può essere cloruro, bro-muro o cianuro di argento:

Il precipitato è insolubile nell'acido nitrico bol-lente. Il liquido primitivo non dà il bleu di Prussia **acido cloridrico.**

Il precipitato è solubile nell'acido nitrico bol-lente. Il liquido primitivo trattato con potassa, sale ferroso-ferrico poi acido cloridrico dà il bleu di Prussia. . . . . **acido cianidrico.**

Il precipitato non si scioglie nell'acido nitrico bollente ed il liquido primitivo coll'acqua di cloro dà la reazione del bromo . . . **acido bromidrico.**

(1) Che si prepara aggiungendo alla soluzione di itrato d'argento dell'ammoniaca diluita e a poco a oco sino a che il precipitato prima formatosi si sia ridisciolto. L'ammoniaca deve essere appena suf-ficiente per ridisciogliere il precipitato e non in eccesso.

Il precipitato non si scioglie nell'ammoniaca:

Il liquido primitivo con qualche goccia d'acqua di cloro e colla d'amido si colora in azzurro **acido jodidrico.**

4° Saggio. — Si getta una piccola porzione del sale su carboni ardenti oppure se ne scalda una piccola quantità sul carbone col cannello. Se vi ha *deflagrazione* potrà essere un clorato o un nitrato. La soluzione di questi non precipita nè col cloruro di bario nè col nitrato d'argento.

Si calcina un poco del sale in una cassulina e dopo raffreddamento si scioglie il residuo nell'acqua e si tratta con nitrato d'argento.

Si ha un precipitato bianco caseoso di cloruro **acido clorico.**

Non si ha precipitato di cloruro di argento; il sale trattato con rame e acido solforico sviluppa vapori rossi . . . . **acido nitrico.**

Questo saggio ha valore se la ricerca della base avrà dimostrato che il sale è un sale alcalino, ma se fosse un sale dei metalli pesanti allora bisogna trattare la soluzione con carbonato potassico, filtrare, evaporare a secco il liquido filtrato, calcinare, riprendere il residuo con acido nitrico diluito e saggiare col nitrato d'argento come fu detto.

Però la distinzione fra gli acidi clorico e nitrico si può fare semplicemente in un altro modo.

Si tratta il liquido o la sostanza con soda caustica pura (priva di cloruri) e un piccolo filo di alluminio e si scalda:

Dalla soluzione si sviluppa ammoniaca: **acido nitrico.**

Dalla soluzione non si sviluppa ammoniaca, ma il liquido alcalino, acidulato con acido nitrico dà col nitrato d'argento precipitato bianco di cloruro d'argento . . . . **acido clorico.**

Acidi organici. — Riconosciuto che la sostanza da esaminare contiene un sale ad acido organico si procede come segue:

1° Saggio. — Si tratta un poco della soluzione neutra del sale con poche goccie di percloruro di ferro. Si ha:

1) *Colorazione azzurra* e dopo un certo tempo precipitato azzurro . . . **acido ferrocianidrico.**

2) *Colorazione rossa* o *violetta*. Possono essere gli acidi: formico, acetico, solfacianico, meconico. Si tratta il liquido rosso con acido cloridrico e la *colorazione scompare:* possono essere gli acidi formico e acetico.

La soluzione primitiva scaldata con cloruro mercurico dà un precipitato bianco di calomelano: **acido formico.**

Fatta bollire con cloruro mercurico non si ha riduzione . . . . **acido acetico.**

La colorazione rossa *non scompare* coll'acido cloridrico ma bensì col cloruro mercurico: **acido solfocianico.**

La colorazione rossa non scompare coll'acido cloridrico nè col cloruro mercurico . **acido meconico.**

3) Colorazione violetta . . **acido salicilico.**

4) *Precipitato*. Il precipitato è giallo carneo **acido benzoico.**

Il precipitato è rosso bruno . **acido succinico.**

Per questo saggio si può consultare la **Tab. XIII** a pag. 108.

2° Saggio. — Si alcalinizza una porzione della soluzione con ammoniaca poi aggiungesi del cloruro di calcio.

Non si produce precipitazione nè subito nè dopo un certo tempo, nè colla ebollizione e nemmeno coll'alcol dopo concentrato il liquido: mancanza degli acidi tartarico, citrico e malico. Oppure in qualcuna di queste condizioni si ha un precipitato e allora il sale può essere un tartrato, citrato o malato.

Il precipitato si genera subito; si scioglie nella potassa e facendo bollire la soluzione nella potassa si ha un precipitato che scompare per raffreddamento. Coll'acqua di calce nella soluzione del sale si ha precipitato bianco solubile nell'acido acetico e nel cloruro ammonico . . . . **acido tartarico.**

Il precipitato non si forma a freddo ma facendo bollire . . . . **acido citrico.**

Il precipitato non si forma nè a freddo nè a caldo, ma per aggiunta d'alcol . . . . **acido malico.**

Si vegga la **Tabella XV** a pag. 109.

II. Sali insolubili nell'acqua ma solubili negli acidi.

Riconosciuto che il sale è insolubile o pochissimo solubile nell'acqua, si esamina se è solubile nell'acido cloridrico diluito, ed occorrendo aiutando l'azione dell'acido con un moderato riscaldamento. Si diluisce un poco la soluzione e si procede all'analisi.

Nel caso di un sale di piombo, d'argento o mercuroso bisogna impiegare l'acido nitrico diluito perchè l'acido cloridrico formerebbe un cloruro poco solubile od insolubile.

A) Ricerca del metallo. — Si procede come fu detto pel caso di un sale solubile nell'acqua. Però vi è un'osservazione importante che riguarda il terzo gruppo. Constatato che il liquido non precipita coll'acido solfidrico ma precipita coll'ammoniaca bisogna notare che in questo caso non solo possono precipitare gli idrati di ferro, di alluminio o di cromo ma anche i fosfati, ossalati, borati, fluoruri alcalino-terrosi: tra questi composti i più comuni a incontrarsi sono il fosfato di calcio, il fosfato di ferro, i solfati di

calcio e di bario, il fluoruro di calcio, il fosfato ammonico-magnesico, vi si può trovare anche del fosfato di alluminio e del tartrato di calcio. Se ad esempio coi saggi descritti a pagina 114 non si è trovato idrato ferrico nè gli idrati di alluminio o di cromo si procede come segue:

1° Saggio. — Una porzione del precipitato ottenuto coll'ammoniaca e asciutto si mette in un crogiuolo di platino, si mescola con acido solforico concentrato, si copre con una lastrina di vetro preparata come fu detto per la ricerca dell'acido fluoridrico, si lascia a sè un poco, poi si scalda con piccolissima fiamma.

Se il vetro è corroso nelle parti non coperte di cera, il composto è un . . . . . . **fluoruro.**

Nel residuo sciolto in acqua o in acido cloridrico diluito si cerca il calcio o il bario come è detto a pag. 114.

Se il vetro non è rimasto corroso si passa al saggio secondo.

2° Saggio. — Si scioglie un poco di sostanza con acido nitrico e si aggiunge la soluzione nitrica di molibdato di ammonio; se lasciando il liquido a sè o scaldando un poco si ha una polvere gialla (fosfomolibdato di ammonio) è segno che la sostanza è un **fosfato.**

Allora per cercare la base si fa bollire il precipitato con carbonato di sodio, si filtra, si lava il precipitato che sarà costituito dal carbonato di calcio o di bario o di stronzio, si scioglie in acido cloridrico diluito e si analizza come è detto a pagina 114.

Se la sostanza saggiata in soluzione nitrica col molibdato dà la reazione dell'acido fosforico, se un poco di sostanza primitiva scaldata sviluppa ammoniaca lasciando un residuo infusibile e infine se la sostanza primitiva stessa trattata con acido acetico si scioglie, è segno della presenza di

fosfato ammonico-magnesico.

Se la sostanza dà reazione di acido fosforico, se è solubile nella potassa è riprecipitabile dal cloruro di ammonio e scaldata sul carbone col cannello dà una massa azzurra . . . **fosfato di alluminio.**

Se non si è trovato fosfato si cercano gli

ossalati alcalino-terrosi.

3° Saggio. — Si tratta una parte della soluzione acida del sale con poca ammoniaca sino a che il liquido rimanga poco acido, poi si aggiunge dell'acetato di sodio e del cloruro di calcio, si avrà un precipitato bianco di ossalato calcare **acido ossalico.**

Oppure si tratta un poco della sostanza primitiva con un poco di biossido di manganese ed acido solforico concentrato. Se vi ha effervescenza è indizio della presenza di un ossalato.

Per cercare la base (calcio, magnesio, stronzio o bario), si calcina al rosso un poco della sostanza da analizzare per trasformare l'ossalato in carbonato, poi si scioglie questo nell'acido cloridrico e si analizza come quando si deve ricercare il calcio, bario, stronzio e magnesio.

4° Saggio. — Se non si è trovato acido ossalico si ricercano i *borati*.

La soluzione cloridrica saggiata colla carta di curcuma darà colorazione bruna e la sostanza primitiva mescolata con acido solforico colora la fiamma in verde si avrà . . . . **acido borico.**

Allora si cerca la base facendo bollire la sostanza primitiva con acqua e carbonato di sodio che forma borato di sodio e il carbonato della base cui era combinato l'acido borico; si filtra, si lava, si scioglie il carbonato ottenuto nell'acido cloridrico e si analizza la soluzione come per la ricerca del calcio, bario e magnesio.

5° Saggio. — Se la sostanza primitiva scaldata si carbonizza allora il precipitato prodotto dall'ammoniaca potrebbe essere dovuto a un *tartrato alcalino-terroso*. Allora si tratta il precipitato all'ebollizione con soluzione di carbonato sodico; nel filtrato si troverà il tartrato di sodio e nel nuovo precipitato la base con cui era combinato l'acido tartarico, allo stato di carbonato . . . . **tartrato alcalino-terroso.**

6° Saggio. — Se il precipitato poi è più o meno colorato potrà contenere del *fosfato di ferro;* la soluzione cloridrica darà le reazioni del ferro col ferrocianuro e solfocianato di potassio; inoltre il precipitato sciolto in acido cloridrico riprecipiterà coll'acetato di sodio, e fatto bollire con carbonato sodico, darà un residuo d'ossido ferrico e nel filtrato si troverà del fosfato sodico riconoscibile coi suoi reattivi . . . . **fosfato ferrico.**

B) Ricerca dell'acido. — La ricerca dell'acido in un sale insolubile nell'acqua ma solubile negli acidi è molto semplificata dai saggi precedenti.

Innanzi tutto la ricerca delle basi ci avrà fatto riconoscere la presenza degli acidi: *carbonico*, *solforoso*, *arsenioso*, *arsenico* e *cromico*. Il saggio preliminare col sale di fosforo e il precipitato che si sarà ottenuto coll'acido cloridrico ci avrà dato indizi della *silice*.

I fosfati, borati, ossalati e fluoruri furono cercati insieme alle basi nei saggi precedenti.

I *clorati* sono tutti solubili e non si trovano in composti insolubili nell'acqua. Anche la maggior parte dei nitrati sono solubili nell'acqua; tra i *nitrati basici insolubili* va ricordato però il *magistero* o *nitrato basico di bismuto*.

Si dovranno cercare i *solfuri*, *bromuri* e *joduri* insolubili, alcuni *solfati*.

I cloruri di argento e mercuroso sono insolubili nell'acido cloridrico, il cloruro di piombo è solubile

nell'acqua bollente, tutti gli altri cloruri sono solubili nell'acqua; vi sono però alcuni ossicloruri ($SbOCl$, $BiOCl$, ecc.) che sono insolubili nell'acqua e solubili negli acidi.

1° Saggio. — Si scalda un poco di sostanza in un tubo da saggio. Se si sviluppano vapori rossi, e la sostanza primitiva trattata con solfuro di ammonio annerisce . . . . **nitrato basico**.

Se non si hanno vapori rossi si passa al secondo saggio.

2° Saggio. — Si fa bollire un poco della sostanza da analizzare con acido nitrico:

a) Si sviluppa del biossido d'azoto che manda vapori rossi all'aria, e si separa dal solfo. Per calcinazione in tubo aperto si ha sviluppo di SO^2 **solfuri**.

b) Si sviluppano dei vapori violetti **joduri**.

c) Si sviluppano vapori rosso-bruni, con odore analogo a quello del cloro . . . . **bromuri**.

3° Saggio. — Si scioglie un poco della sostanza in acido nitrico, si tratta con nitrato d'argento e si verifica se il precipitato ha tutti i caratteri del cloruro d'argento . . . . **cloruri**.

4° Saggio. — Sono insolubili nell'acqua, ma solubili negli acidi: il solfato di calcio e vari solfati basici (di mercurio, di rame, ecc.); si fa bollire un poco della sostanza con acido cloridrico, si filtra se occorre, si diluisce e trattasi con cloruro di bario; un precipitato bianco, insolubile in eccesso d'acqua e negli acidi (solfato di bario) è indizio di **solfati**.

Bisogna finalmente riflettere che i metalli precipitabili dal solfidrico e dal solfuro di ammonio (Cu, Pb, Zn, Ag, Cd, Bi, Hg, Mn) formano sali insolubili nell'acqua, ma solubili negli acidi, cogli acidi carbonico, fosforico, ossalico, borico. Se la ricerca del metallo avrà dimostrata la presenza di qualcuno dei metalli precipitabili dal solfidrico o dal solfuro di ammonio, si cercherà l'acido sciogliendo la sostanza in poco acido cloridrico, facendo bollire con eccesso di carbonato di sodio e filtrando nel filtrato si cercherà l'acido coi soliti metodi.

Se infine non si è trovato nessun acido (Cl, S, ecc.) è indizio che la sostanza da esaminarsi era o un metallo o un ossido.

III. Ricerca di un sale insolubile nell'acqua e negli acidi.

In questo caso si procede come si è detto in generale per le sostanze insolubili (V. pagg. 112-113 e **Tabella XVII**), cioè bisogna disaggregare la sostanza.

Analisi di un metallo o di una lega.

Può occorrere non poche volte di esaminare un metallo od una lega. I metalli e le loro leghe si distinguono dagli altri corpi essenzialmente per i loro caratteri fisici; se il metallo o la lega sono in lamina o in fili, si osserva lo splendore metallico, il colore, ecc. Quando sono in polvere è più difficile giudicare della natura del metallo. Oggi trovansi in commercio le polveri dei metalli: ferro, zinco, alluminio, magnesio, rame, ecc. La polvere di zinco, la polvere di ferro, ecc., non hanno più lo splendore metallico caratteristici dello zinco e del ferro.

I metalli combinandosi tra loro formano le cosidette leghe; molte leghe sono di uso comune come, ad esempio, la lega per caratteri di stampa che contiene:

Antimonio	p. 1
Piombo	» 4-5

La lega che serve per *saldature* è formata da:

Piombo	p. 1	fonde a 186°
Stagno	» 1	

Si conoscono delle leghe molto facilmente fusibili; il *bismuto* specialmente forma leghe fusibili, come, ad esempio, la *lega di Wood* (fonde a 65°):

Bismuto	p. 4
Cadmio	» 1
Stagno	» 1
Piombo	» 2

Il *metallo di Rose* o *lega di Rose*, fonde a 94° e contiene:

Bismuto	p. 2
Piombo	» 1
Stagno	» 1

Per ridurre in polvere i metalli e le leghe si può o limarli con una fina lima di acciaio oppure fonderli, se è un metallo o lega facilmente fusibile (stagno, leghe di stagno, Wood, ecc.), metterli in una scatola di legno ed agitare sino a che il metallo si sia solidificato, oppure si può fondere in crogiuolo e versare il metallo nell'acqua fredda, agitando; si ha così il metallo granulato.

Saggi preliminari. — Per l'esame dei metalli e delle leghe è utile fare i saggi preliminari seguenti:

1) Si tratta un poco della sostanza con acqua e con acido acetico e si scalda. lo sviluppo di idrogeno è indizio della presenza di un metallo leggiero (amalgama di sodio, magnesio, e anche del manganese metallico, ecc.).

2) Si scalda un poco di sostanza sul carbone col cannello e si osserva se si ha fusione, o formazione di aureola o sviluppo di odore, ecc. Con questo saggio si possono riconoscere i metalli seguenti: il *mercurio* che si volatilizza, l'*arsenico* che manda odore d'aglio, il *piombo*, il *bismuto*, l'*antimonio*, lo

stagno, l'*argento*, fondono formando un'aureola attorno al carbone; il *rame* alla colorazione verde degli orli della fiamma. L'*oro* fonde senza aureola, il *platino*, il *manganese*, il *ferro*, il *nickel*, il *cobalto* quando sono puri non fondono alla fiamma del cannello.

3) Si scalda un poco di metallo in un tubo di vetro chiuso ad un estremo: se non si forma un sublimato grigio: assenza di *mercurio*; se si forma un sublimato può essere dovuto a *cadmio* o *mercurio* o *arsenico*; il mercurio sublimato toccato con bastoncino di vetro si riunisce in globuli metallici.

L'analisi dei metalli o delle leghe si eseguisce principalmente tenendo conto del modo con cui si comportano coll'acido nitrico. Si possono a questo riguardo distribuire i metalli in *tre* gruppi:

1) Metalli che non sono attaccati dall'acido nitrico: *oro*, *platino*.

2) Metalli che sono attaccati con sviluppo di vapori rossi, ma che rimangono trasformati in ossidi insolubili, in forma di polvere bianca: *stagno* (che dà acido metastannico: H^2SiO^3), *antimonio* (che dà Sb^2O^4).

3) Metalli solubili nell'acido nitrico trasformandosi in un nitrato o in un altro composto solubile in un eccesso d'acqua e anche nell'acqua: *piombo*, *ferro*, *rame*, *cadmio*, *zinco*, *arsenico* (ac. arsenico), *bismuto*, *mercurio*, *argento*, *nickel*, *cobalto*.

È interessante ricordare qui come agisca l'acido nitrico sui metalli che sono da esso intaccati. In tutti i casi si ha più o meno sviluppo di vapori rossi (NO^2), ma questi non sempre si formano nella reazione, bensì provengono dal biossido di azoto che prima si forma, il quale in contatto dell'ossigeno dell'aria dà l'iponitride o vapori rossi:

$$NO + O = NO^2.$$

I metalli, che come lo stagno e l'antimonio coll'acido nitrico forniscono un ossido che non può formare un sale, dànno direttamente i vapori rossi e una polvere bianca del detto ossido:

$$Sn + 4HNO^3 = H^2SnO^3 + 4NO^2 + H^2O.$$

E si ha direttamente sviluppo di vapori rossi.

L'argento reagendo coll'acido nitrico sottrae a questa una maggiore quantità di ossigeno e trasforma gran parte dell'acido nitrico in anidride nitrosa:

$$4Ag + 6HNO^3 = 4AgNO^3 + N^2O^3 + 3H^2O.$$

L'acido nitrico reagendo col rame rimane ridotto ancora di più e sviluppa un gas incoloro, il biossido d'azoto, che incontrando l'ossigeno dell'aria dà i vapori rossi:

$$3Cu + 8HNO^3 = 3Cu(NO^3)^2 + 2NO + 4H^2O.$$

Lo zinco riduce l'acido nitrico ancora di più, e insieme a biossido d'azoto si forma anche molto protossido d'azoto che non dà più vapori rossi:

$$3Zn + 8HNO^3 = 3Zn(NO^3)^2 + 2NO + 4H^2O$$
$$Zn + 10HNO^3 = 4Zn(NO^3)^2 + N^2O + 5H^2O.$$

Le singole reazioni qui indicate non sono le uniche che avvengono nell'azione dell'acido nitrico su un metallo, ma le principali. Vi ha grande infiuenza la concentrazione dell'acido.

Nel caso, ad esempio, dello zinco, dello stagno, ecc., la riduzione dell'acido nitrico può essere tanto profonda da formarsi del gas azoto, dell'idrossilamina: $NH^2.OH$ e anche dell'ammoniaca: NH^3.

La riduzione dell'acido nitrico può avvenire dunque secondo le varie reazioni.

La formazione dell'uno piuttostochè dell'altro prodotto di riduzione dell'acido nitrico dipende non solamente dalla natura del metallo impiegato ma anche dalla concentrazione dell'acido, dalla temperatura e dalla pressione.

Vi sono dei metalli che sono intaccati più dall'acido nitrico diluito che non dal concentrato. Il Fe, Sn, Cu si ossidano più facilmente coll'acido nitrico diluito mentre restano inalterati nell'acido puro HNO^3.

L'acido nitrico da usarsi nell'analisi è l'acido a 1,2, oppure anche quello 1,185.

È chiaro che se il metallo o la lega si scioglie completamente nell'acido nitrico senza lasciare un residuo, non conterrà nè oro, nè platino, nè antimonio, nè stagno. Se invece lascia un residuo bisogna notare se è bianco polverulento (acidi stannico e antimonico), oppure se è metallico (oro, platino); in ogni caso si scioglie il residuo nell'acqua regia e nella soluzione contenente i cloruri di stagno, antimonio, oro e platino si cercano i rispettivi metalli.

Se il metallo e la lega si scioglie completamente nell'acido nitrico, si procede all'esame della soluzione come nel caso della miscela di più metalli o di un metallo solo.

Nel caso delle leghe occorre impiegare da 1 a 3 gr. di materia. Pei metalli detti puri ne occorre meno. Per la ricerca di piccole quantità di impurezze nei metalli commerciali occorre una maggior quantità di sostanza da analizzare, 100-200 gr.

Si noterà che quando si scioglie un metallo o una lega nell'acido nitrico, se questo non è in eccesso e si diluisce molto, la soluzione può lasciar precipitare un nitrato basico (bismuto).

Dovendo sottoporre la soluzione nitrica all'azione dell'acido solfidrico, bisogna che non contenga un eccesso di acido nitrico che decompone dell'acido solfidrico con deposito di solfo; è bene evaporare a b. m. la soluzione nitrica sino a scacciare tutto l'eccesso d'acido; poi riprendere con acqua, e se si ha un residuo bianco, separarlo, e cercare in esso il bismuto.

Pesi atomici. — Sistema naturale degli elementi.

In questa Tabella è preso come unità il peso atomico dell'ossigeno fatto = 16. *Non sono compresi i due nuovi elementi:* Argon = 40 *ed* Elio = 4.

Idrogeno H = 1,0076.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.		
Litio Li = 7,03	Berillio Be = 9,1	Bario B = 11,0	Carbonio C = 12,00	Azoto N = 14,04	Ossigeno O = 16,00	Fluore F = 19,0			
Sodio Na = 23,05	Magnesio Mg = 24,3	Alluminio Al = 27,1	Silicio Si = 28,4	Fosforo P = 31,0	Solfo S = 32,06	Cloro Cl = 35,45			
Potassio K = 39,15	Calcio Ca = 40,0	Scandio Sc = 44,1	Titanio T = 48,1	Vanadio V = 51,2	Cromo Cr = 52,1	Manganese Mn = 55,0	Ferro Fe = 56,0	Cobalto Co = 59,5	Nickel Ni = 58,9
Rame Cu = 63,6	Zinco Zn = 65,4	Gallio Ga = 70	Germanio Ge = 72,3	Arsenico As = 75,0	Selenio Se = 79,1	Bromo Br = 79,95			
Rubidio Rb = 85,4	Stronzio Sr = 87,7	Ittrio Y = 89,0	Zirconio Zr — 90,6	Niobio Nb = 94	Molibdeno Mo = 96,1		Rutenio Ru = 101,7	Rodio Rh = 103,1	Palladio Pd = 106,4
Argento Ag = 107,93	Cadmio Cd = 111,9	Indio In = 113,7	Stagno Sn = 119,1	Antimonio Sb = 120,4	Tellurio Te = 127,6	Jodo J = 126,86			
Cesio Cs = 132,9	Bario Ba = 137,44	Lantanio La = 138,6	Cerio Ce = 140						
		Itterbio Yb = 173,2		Tantalio Ta = 182,8	Tungsteno W = 184,2		Osmio Os = 191	Iridio Ir = 193,1	Platino Pt = 194,5
Oro Au = 197,3	Mercurio Hg = 200,4	Tallio Tl = 204,1	Piombo Pb = 206,9	Bismuto Bi = 208,9					
			Torio Th = 232,5		Uranio U = 240				

Nozioni elementari di Analisi microchimica.

essenzialmente tre i modi che abbiamo per
:ere delle piccolissime quantità di sostanze
ielli sensibilissimi dell'analisi qualitativa co-
l'*analisi spettroscopica*, l'*analisi pirogenica*,
nente dopo l'uso della colorazione della fiamma
Bunsen, e l'*analisi microchimica*.
il nome di *microchimica* (nome usato per la
olta da Döbereiner nel 1821) o *analisi mi-
ica* o anche *microanalisi* a quei procedimenti
i che servono a svelare piccolissime quantità
sostanza, usando il microscopio.
del microscopio nell'analisi chimica è tut-
he recente; da moltissimi anni è adoperato
rizzare un gran numero di sostanze, special-
li origine vegetale ed animale. La ricerca, ad
, dell'acido lattico era in gran parte basata
etto con cui si presentano al microscopio i
del lattato di calcio e del lattato di zinco. La
del sangue è basata quasi unicamente su una
microchimica, la formazione cioè dei cri-
emina (Teichmann, 1860).
ran numero di sostanze che trovansi nell'or-
animale furono osservate al microscopio in
ndizioni e furono rappresentate con figure;
esempio si è rappresentato l'*acido urico*
è deposto spontaneamente dall'urina sotto
i urato acido, o sotto forma di acido urico
quando si acidifica l'urina con acido clori-
cc. Così dicasi delle forme del fosfato ammo-
gnesico, dell'ossalato calcare, della tiro-
c., nei depositi urinari. Da lungo tempo si
mente riconoscere i cristalli di colesterina
dalla soluzione eterea, i cristalli di ossiemo-
, di nitrato d'urea. Nell'analisi zoochimica
l microscopio ha sempre avuto una grande
nza. E basti ricordare i grandi atlanti di
e Robin, di Funke, ecc.
urologi inglesi specialmente già da lungo
ianno dato grande importanza all'uso del mi-
io per l'esame delle urine; basti a questo
scopo ricordare le opere di Golding Bird, di Beale, nelle quali si descrivono il microscopio, i suoi usi e le forme cristalline di numerosi composti organici e minerali.

Oggi il nome di *analisi microchimica* si applica quasi esclusivamente all'esame delle materie minerali.

La novità dunque della così detta *analisi qualitativa microchimica* consiste essenzialmente nell'aver applicato l'uso del microscopio per l'esame delle reazioni chimiche nei composti minerali e nell'esame delle roccie. Harting nel 1866 descrisse nel suo Trattato *Il Microscopio* le forme che assumono il carbonato di calcio, il solfato di calcio e l'ossalato di calcio.

Boricky nel 1877 pubblicò una Memoria (1) in cui applica il microscopio allo studio dei minerali e specialmente dei silicati.

Behrens nel 1881-82 pubblicò (2) un metodo più sensibile applicabile ai minerali, attaccando prima la sostanza con acido fluoridrico, poi trasformando coll'acido solforico le basi in solfati e sottoponendo la soluzione di questi a vari saggi.

Già nel 1879-80 Haushofer e poi in seguito Streng, Rosenbusch, ecc., si occuparono di questo genere di analisi applicata alle roccie.

Tra i libri didattici in cui è bene sviluppata questa parte dell'analisi chimica ricordiamo le opere di Haushofer (3), di Klement e Renard (4), di Behrens (5), di O. Lehmann (6).

Nell'analisi microchimica si deve tener conto essenzialmente della maggiore o minore facilità a fornire cristalli caratteristici più che alla insolubilità o ad altro carattere. Ad esempio per caratterizzare l'elemento solfo basta riconoscere la presenza del solfato di bario, del solfato di calcio o dell'allume di cesio o del solfato di piombo. Per sciogliere questi tre corpi occorrono pel primo 400,000 p. d'acqua, pel 2° 400 p. e pel 3° 200 p. d'acqua. Per ciò il reattivo cloruro di bario è un reattivo eccellente per

*lemente einer neuen chem.-mikrosk. Mineral.
stein-Analyse* in *Archiv der naturw. Landes-
rschung v. Böhmen*, 1877; vol. 3, p. 4ª, pag. 15.
icrochemische methoden, Amsterdam 1881 e
de l'École polytech. de Delft, 1885.
ikroskop. Reactionen. Braunschweig 1885.
actions microchimiques à cristaux. Bruxelles

(5) *Analyse qualitative microchimique*.

(6) *Mikrochemische Analyse*. Una parte di questo bel lavoro di O. Lehmann fu tradotto o riassunto nel nostro *Suppl. Annuale all'Enciclopedia di Chimica*, 1894, pag. 276; in quell'articolo è descritto il microscopio più adatto per queste ricerche; molte figure rappresentano l'aspetto dei cristalli ed il modo con cui si formano

l'analisi qualitativa, mentre il cloruro di calcio servirebbe poco in questo caso. Ma il caso è diverso quando si tratta dell'analisi microchimica. In questo caso, dice Behrens, la scelta del reattivo deve essere determinata dal fatto che il solfato di bario si presenta sotto forma di granuli piccolissimi mentre il solfato di calcio è sotto forma di cristalli i cui contorni caratteristici sono già facilmente riconoscibili ad un ingrandimento di 100 volte. Coll'evaporazione lenta, la grossezza e il numero dei cristalli aumentano in modo continuo; dopo qualche esercizio si riesce in questo modo a mostrare la presenza di 0,19 μgr. di solfo. Producendo l'allume di cesio, i cui cristalli e il cui volume molecolare sono assai più grandi, si può, nonostante la più forte solubilità, mostrare la presenza di 0,12 μgr. di solfo; finalmente, la formazione del solfato di piombo, che unisce ad una tendenza assai pronunciata alla cristallizzazione un grande volume molecolare ed una debole solubilità (1 p. in 23,000 p. d'acqua), permette di trovare 0,06 μgr. di solfo.

La presenza dell'argento si rivela al microscopio colla formazione del cloruro (che cristallizza in soluzione ammoniacale) o con la formazione del cromato; la sensibiltà delle due reazioni è press'a poco uguale, quantunque il volume molecolare del cromato non superi di molto quello del cloruro meno solubile. Il limite di una soluzione, non equivoco, si arresta nei due casi ad un tenore di 0,15 μgr. di argento; però, in queste circostanze, il cloruro dà una grande quantità di cristalli così piccoli, che bisogna applicare loro un ingrandimento di 300 diametri per riconoscere la loro forma, mentre i cristalli di cromato sono abbastanza grossi per poterli osservare senza difficoltà ad un ingrandimento di 50 diametri. In questo caso, la formazione di grossi cristalli aumenta la sensibilità della reazione coll'accumularsi della sostanza cercata attorno ad un piccolo numero di punti.

I precipitati amorfi hanno poco valore nelle reazioni microchimiche; così pure le colorazioni, anche se molto intense. Quando si tratta di precipitati polverulenti o anche di liquidi colorati, la reazione è quasi impercettibile a forte ingrandimento.

Sono molte le sostanze organiche che possono essere riconosciute al microscopio, come vedremo anche in **Zoochimica**; il riconoscimento può essere diretto, osservando cioè la forma cristallina della sostanza stessa oppure trasformandola per l'azione dei reattivi in composti a forma cristallina ben nota.

Ad esempio i cristalli di *jodoformio* non solo servono a caratterizzare il jodoformio per sè ma anche a riconoscere quelle sostanze che sono in date circostanze trasformabili in jodoformio, quali l'alcol, l'acetone, l'aldeide, ecc. L'alcol colla potassa e un cristallino di jodo dà jodoformio (reazione di Lieben) ma questa reazione la dà anche l'acetone; invece se si tratta la sostanza con ammoniaca e poi poco joduro di potassio jodurato si ha subito il jodoformio coll'acetone mentre non si ha coll'alcol. Il jodoformio

a b c

Fig. 66. — Trasformazione dei cristalli di jodoformio

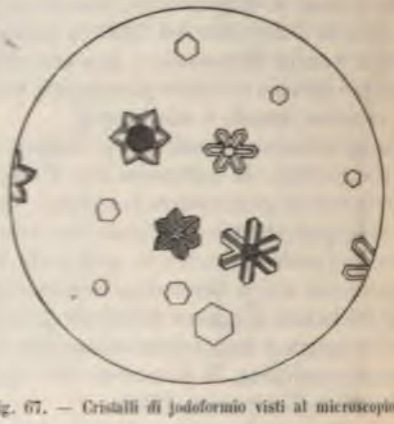


Fig. 67. — Cristalli di jodoformio visti al microscopio.

cristallizza in lamelle esagonali gialle assai regolari (figg. 66 e 67) se cristallizza dall'alcol, ma quando si precipita dalle reazioni è in stelle che derivano appunto dall'esagono (figg. 67 e 68).

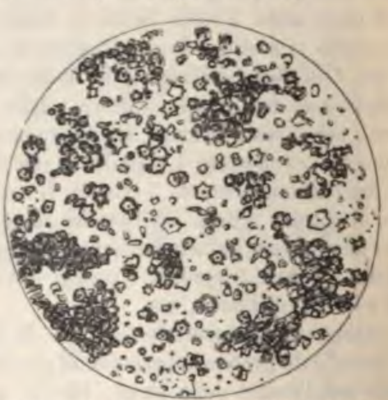


Fig. 68. — Jodoformio precipitatosi dall'alcol metilico contenente acetone trattato con potassa e joduro di potassio jodurato.

Molti *alcaloidi* si riconoscono esaminando i cristalli ottenuti per sublimazione (*microsublimazione*), oppure trasformandoli in composti col jodo, come, ad esempio, la *chinina*, che si trasforma in *solfato di jodochinina* o *Herapathite;* la *cinconina* allo stato di nitrato. Molti alcaloidi si riconoscono, dicesi, per la forma dei loro picrati; ma la forma di questi non

è sempre così costante e caratteristica come quella di altri composti.

Il *glucosio* può essere riconosciuto sia ai suoi cristalli, alle volte molto grossi, sia per la trasformazione in *fenilglucosazone*.

L'*ossiemoglobina* può riconoscersi alla forma caratteristica dei suoi cristalli e per la trasformazione in cristalli di *emina* che sono ancora più caratteristici.

L'*urea* si riconosce pei suoi cristalli e per l'esame del *nitrato* e dell'*ossalato d'urea*.

Noi ci limiteremo a dare brevissimi cenni sulle ricerche microchimiche dei principali corpi inorganici, tenendo lo stesso ordine che abbiamo tenuto per la descrizione dei metalli e metalloidi nell'analisi chimica qualitativa (1).

Piombo. Sali mercurosi. Argento. — Il piombo si riconosce sotto forma di cloruro di piombo che è in cristalli rombici (figg. 69 e 70) o in prismi piatti

Fig. 69. — Cloruro di piombo.

Fig. 70. — Cloruro di piombo.

con dentazioni profonde triangolari, e in certi casi anche in tavole rombiche; si riconosce anche pel *joduro di piombo* (fig. 71), che si deposita dalle soluzioni neutre o lievemente acide e diluite dei sali di piombo con joduro di potassio. Il precipitato è costituito da lamine esagonali.

Si riconosce anche sotto forma di solfato che si deposita in piccole tavole esagonali e in rombi dalla soluzione nell'acido nitrico a caldo. Il *cromato di piombo* è anch'esso ben cristallizzato.

I *sali mercurosi* si riconoscono precipitandoli coll'acido cloridrico nella forma di *cloruro mercuroso* in aghi sottili simili a quelli del gesso.

Il bicromato potassico precipita i sali mercurosi, anche in presenza di poco acido nitrico, in forma di cromato mercuroso: Hg^2CrO^4 in cristalli rossi a croce o a stella.

I *sali d'argento* si riconoscono alla forma del *cloruro* e dell'*arseniato triargentico* (V. pagg. 40 e 71).

Fig. 71. — Joduro di piombo.

Arsenico. Antimonio. — L'*arsenico* si riconosce alla forma dell'arseniato ammonico-magnesico, dell'arseniato ammonico-calcico e dell'arseniato d'argento oppure dell'arsenito d'argento (V. pag. 40).

L'*antimonio* si riconosce alla forma del piroantimoniato di sodio. Si fonde un grano del composto di antimonio con 3-6 volte il suo volume di nitrato potassico; si lava il prodotto con poca acqua fredda ed il residuo si tratta con acqua calda. La soluzione trattasi con NaCl che dopo qualche tempo darà i cristalli caratteristici del piroantimoniato di sodio (figg. 72 e 73).

L'antimonio si può anche riconoscere trasformandolo in ossido: Sb^2O^3 che si scioglie in acido cloridrico, si evapora (sul portaoggetti) ed al residuo si aggiunge del tartrato di bario. Questo reattivo scioglie a caldo l'ossido d'antimonio e per raffreddamento insieme ai cristalli di tartrato di bario si osservano i cristalli caratteristici del tartrato d'antimonile e di bario (fig. 74 e anche 86).

Si può anche trasformarlo in cloroantimonito di cesio: $SbCl^3.2CeCl+2.5H^2O$, in forma di sottili lamine esagonali (fig. 75).

Stagno. — I sali stannosi si riconoscono allo stato di *ossalato stannoso*, oppure col cloruro mercurico ma in questo caso il precipitato o non è cristallino o è in cristalli (calomelano) troppo minuti. Aggiungendo dell'arseniato potassico ad una soluzione neutra o lievemente acida di cloruro stannoso si ha un precipitato fioccoso bianco (fig. 76) che contiene dei cristalli di *arseniato stannoso* caratteristici.

Il *cloruro stannico* dà col cloruro di cesio dei bei cristalli di *clorostannato di cesio*.

(1) Il segno μ indica *micromillimetro*, cioè un millesimo di millimetro; il segno $\mu^{gr.}$ indica un *micromilligrammo*, cioè un millesimo di milligrammo.

Fig. 82. — Solfato di calcio (200 diam.).

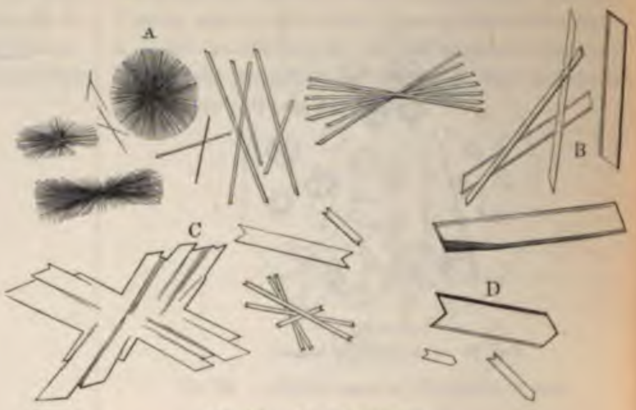


Fig. 83. — Solfato di calcio.

Manganese. — Si riconosce coll'*acido ossalico;* allo stato di *fosfato ammonico-manganoso:*

$$MnNH^4PO^4 + 6H^2O$$

e sotto forma di *perossido.*

Le soluzioni manganose acidulate con acido acetico dànno coll'acido ossalico l'ossalato:

$$MnC^2O^4 + 3H^2O$$

in aghi a stelle caratteristici. Con un eccesso di ammoniaca la reazione è più sensibile.

La reazione più sensibile del manganese è la colorazione verde-azzurra che dà per fusione con carbonato sodico e nitro.

Cobalto. — Si può riconoscere in vari modi fra i quali col nitrito potassico (V. pag. 55) e col *solfocianato ammonico-mercurico* che fornisce il *solfocianato cobaltico-mercurico* (V. pag. 47).

Nickel. — Può essere precipitato col nitrito di potassio in presenza di acetato di piombo (V. *Nickel*, pag. 55) oppure sotto forma di fosfato ammonico-nicheloso o anche coll'acido ossalico.

Calcio. — Il calcio si riconosce microchimicamente precipitandolo allo stato di solfato, di ossalato o di tartrato.

Il *solfato di calcio:* $CaSO^4 + 2H^2O$ si deposita in cristalli caratteristici sempre quando si lascia all'evaporazione spontanea un sale di calcio sciolto nell'acido solforico diluito. Reazione molto sensibile: 0,0005 di calce (Behrens). Si può fare la precipitazione con acido solforico o coi solfati in presenza di acido cloridrico diluito. La figura 82 rappresenta (200 diametri) il solfato di calcio cristallizzato; gli aghi provengono da una soluzione contenente acido cloridrico; i cristalli corti e le macle da una soluzione acidulata con un poco di acido acetico. Grandi quantità di sali alcalini nuocciono alla reazione. La figura 83 rappresenta altre forme simili di solfato di calcio in aghi riuniti a stella o anche in sferoidi.

Il solfato di calcio dall'acido solforico concentrato e caldo deponesi in lamelle rettangolari costituite da anidrite: $CaSO^4$.

Il calcio precipita bene coll'acido ossalico allo stato di *ossalato di calcio* insolubile nell'acido acetico. Quasi sempre si deposita in grani cristallini o in cristalliti; per averlo in bei cristalli bisogna operare con soluzioni molto diluite e secondo che si opera a caldo o a freddo si ha in due modificazioni.

Trattando a freddo una soluzione diluitissima di calcio con acido ossalico concentrato si deposita l'ossalato granuloso sul portaoggetti, formato da piccolissimi cristalli e con grosso ingrandimento si vedono le forme ottaedriche; specialmente se vi è un poco di ammoniaca si forma il sale: $C^2CaO^4 + 3H^2O$ in ottaedri quadratici, in lamelle quadrate e in cristalliti.

A caldo sempre, e a freddo in liquidi acidi, si forma l'idrato: $CaC^2O^4 + H^2O$ in prismi monoclini come quelli della *whewellite.*

Trattando i cristalli di ossalato di calcio con acido solforico si sciolgono e a poco a poco compaiono i cristalli di solfato di calcio.

La forma del *carbonato di calcio* è caratteristica pel calcio. Se si precipita il calcio col carbonato di sodio il carbonato di calcio non rimane amorfo che per pochi istanti, si trasforma subito in piccoli romboedri ben distinti (V. fig. 1, pag. 9). Il magnesio, stronzio e bario disturbano la reazione. Con un grande eccesso di carbonato di sodio si hanno dopo alcuni minuti dei bei cristalli monoclini di carbonato sodico-calcico o *Gay-Lussite:*

$$Na^2CO^3.CaCO^3 + 5H^2O.$$

Anche il sale di Seignette può essere reattivo del calcio perchè forma il tartrato di calcio in cristalli rombici (V. fig. 65, pag. 80). Si ottengono bene se si aggiunge un granello di sale di Seignette alla goccia da saggiarsi acidulata con acido acetico. La presenza di molti altri sali però impedisce o rende incerta questa reazione.

...teristica come quella

...into sia ai suoi cri-
...io per la trasforma-

...noscersi alla forma ca-
...lli e per la trasformazione
...che sono ancora più caratte-

...ai suoi cristalli e per l'esame
...*ato d'urea.*
...mo a dare brevissimi cenni sulle ri-
...tiche dei principali corpi inorganici,
...o ordine che abbiamo tenuto per la
...metalli e metalloidi nell'analisi chi-
...ica (1).

...Sali mercurosi. **Argento.** — Il piombo si
...sotto forma di cloruro di piombo che è in
...rombici (figg. 69 e 70) o in prismi piatti

Fig. 69. — Cloruro di piombo.

Fig. 70. — Cloruro di piombo.

...n dentazioni profonde triangolari, e in certi casi ...che in tavole rombiche; si riconosce anche pel ...*luro di piombo* (fig. 71), che si deposita dalle ...uzioni neutre o lievemente acide e diluite dei sali ...piombo con joduro di potassio. Il precipitato è co...uito da lamine esagonali.

...Si riconosce anche sotto forma di solfato che si ...osita in piccole tavole esagonali e in rombi dalla ...zione nell'acido nitrico a caldo. Il *cromato di ...bo* è anch'esso ben cristallizzato.

...*sali mercurosi* si riconoscono precipitandoli col- l'acido cloridrico nella forma di *cloruro mercuroso* in aghi sottili simili a quelli del gesso.

Il bicromato potassico precipita i sali mercurosi, anche in presenza di poco acido nitrico, in forma di cromato mercuroso: Hg^2CrO^4 in cristalli rossi a croce o a stella.

I *sali d'argento* si riconoscono alla forma del *cloruro* e dell'*arseniato triargentico* (V. pagg. 40 e 71).

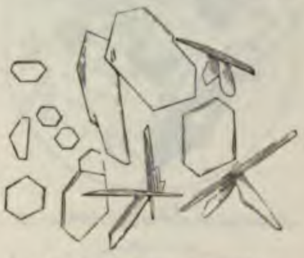


Fig. 71. — Joduro di piombo.

Arsenico. Antimonio. — L'*arsenico* si riconosce alla forma dell'arseniato ammonico-magnesico, dell'arseniato ammonico-calcico e dell'arseniato d'argento oppure dell'arsenito d'argento (V. pag. 40).

L'*antimonio* si riconosce alla forma del piroantimoniato di sodio. Si fonde un grano del composto di antimonio con 3-6 volte il suo volume di nitrato potassico; si lava il prodotto con poca acqua fredda ed il residuo si tratta con acqua calda. La soluzione trattasi con NaCl che dopo qualche tempo darà i cristalli caratteristici del piroantimoniato di sodio (figg. 72 e 73).

L'antimonio si può anche riconoscere trasformandolo in ossido: Sb^2O^3 che si scioglie in acido cloridrico, si evapora (sul portaoggetti) ed al residuo si aggiunge del tartrato di bario. Questo reattivo scioglie a caldo l'ossido d'antimonio e per raffreddamento insieme ai cristalli di tartrato di bario si osservano i cristalli caratteristici del tartrato d'antimonile e di bario (fig. 74 e anche 86).

Si può anche trasformarlo in cloroantimonito di cesio: $SbCl^3.2CeCl + 2.5H^2O$, in forma di sottili lamine esagonali (fig. 75).

Stagno. — I sali stannosi si riconoscono allo stato di *ossalato stannoso*, oppure col cloruro mercurico ma in questo caso il precipitato o non è cristallino o è in cristalli (calomelano) troppo minuti. Aggiungendo dell'arseniato potassico ad una soluzione neutra o lievemente acida di cloruro stannoso si ha un precipitato fioccoso bianco (fig. 76) che contiene dei cristalli di *arseniato stannoso* caratteristici.

Il *cloruro stannico* dà col cloruro di cesio dei bei cristalli di *clorostannato di cesio*.

...(1) Il segno μ indica *micromillimetro*, cioè un millesimo di millimetro; il segno $\mu^{gr.}$ indica un *micromilli...mo*, cioè un millesimo di milligrammo.

Oro. — Si può riconoscere colla miscela di cloruro stannoso e cloruro stannico, colla quale dà la *porpora di Cassius*, e meglio ancora col *solfato talloso*. Introducendo un granello di solfato talloso in una

Fig. 72.

Fig. 73.
Figg. 72 e 73. — Piroantimoniato acido di sodio.

Fig. 74. — Tartrato di antimonile e di bario.

soluzione aurica (cloruro) non troppo diluita si formano dei bei fasci di aghi gialli (fig. 77) di cloroaurato talloso che possono esser lunghi più di 1 mm.

Sali mercurici. — I sali mercurici si riconoscono col joduro potassico (sensibilità 0,075 $\mu^{gr.}$) col cloruro stannoso e col solfocianato ammonico e i sali di cobalto (V. pag. 47).

Bismuto. — Il bismuto si riconosce: coll'acido ossalico il quale dà nelle soluzioni dei sali di bismuto un precipitato bianco e polverulento di *ossalato di bismuto:* $Bi^2(C^2O^4)^3 + 15H^2O$; in presenza di eccesso d'acido ossalico e a caldo il precipitato si ridiscioglie e dà dei bei cristalli di *ossalato bismutico-potassico* in ottaedri quadratici, rifrangenti che si possono confondere coll'ossalato calcare.

Fig. 75. — Cloruro doppio di antimonio e di cesio.

Fig. 76. — Arseniato stannoso.

Fig. 77. — Cloroaurato talloso.

Una soluzione diluita di nitrato di bismuto contenente acido nitrico in eccesso e trattata con acido arsenico o con arseniato alcalino dà un precipitato (fig. 78) caratteristico specialmente se la miscela si fa lentamente (Haushofer).

Reattivi buoni del bismuto sono il cloruro di rubidio e il bisolfato di potassio.

Rame. — Si hanno varie reazioni microchimiche per riconoscere il rame.

Se si tratta con ammoniaca la soluzione di un sale di rame si ha colorazione azzurra; se in questo liquido azzurro si versa del ferrocianuro di potassio

Fig. 78. — Arseniato di bismuto.

Fig. 79. — Solfocianato cuprico-mercurico.

Fig. 80. — Allume di cesio.

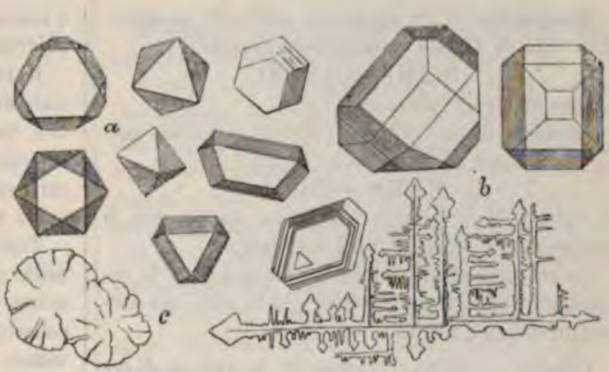


Fig. 81. — Cristalli di allume di potassio.

e si lascia evaporare l'ammoniaca lentamente a freddo si osservano delle lamelle gialle di *ferrocianuro di rame ammoniacale:*

$$FeCy^6Cu^2NH^3 + H^2O;$$

questi cristalli perdono a poco a poco l'ammoniaca e assumono tinta rossastra.

Una soluzione di solfocianato mercurico nel solfocianato ammonico versata in un sale di rame fornisce il *solfocianato cuprico-mercurico:*

$$Cu(SCN)^2.Hg(SCN)^2 + H^2O$$

in cristalli (fig. 79) di color verde brunastro caratteristici.

Cadmio. — Il cadmio si può riconoscere al microscopio con l'acido ossalico, col bicarbonato sodico col solfocianato ammonico-mercurico e col ferricianuro di potassio. Coll'acido ossalico dà l'*ossalato di cadmio:* $CdC^2O^4 + 3H^2O$ in bei rombi caratteristici e in parallelepipedi monoclini. La presenza dello zinco disturba la reazione; col 30 % di zinco non si vede che l'ossalato di zinco: $ZnC^2O^4 + 2H^2O$.

Alluminio. — L'alluminio si riconosce allo stato di *allume di cesio:* $CeAl(SO^4)^2 + 12H^2O$. Aggiungendo una traccia di cloruro di cesio a una goccia di una soluzione solforica di alluminio si depositano dei bei cristalli cubici o cubo-ottaedrici di allume di cesio poco solubili (fig. 80). Reazione sensibile a 0,01 mgr. di allumina. Nè il ferro nè il cromo dànno questa reazione. Col cloruro di potassio (fig. 81) la reazione è meno sensibile.

Le soluzioni non troppo diluite di alluminio, col fluoruro di ammonio dànno un precipitato di *fluoalluminato di ammonio:* $AlF^3.3NH^4Cl$ in ottaedri poco rifrangenti.

L'idrato di alluminio si colora in rosso col rosso Congo; forma una lacca.

Ferro. — La reazione più sensibile al microscopio è la formazione del *bleu di Prussia*, che è sempre *amorfo*.

Zinco. — Si riconosce coi medesimi reattivi che pel cadmio.

Col bicarbonato di sodio le soluzioni acide dello zinco dànno un precipitato fioccoso di *carbonato sodico-zincico:* $3Na^2CO^3.8ZnCO^3 + 8H^2O$ che coll'aggiunta di un eccesso di bicarbonato a poco a poco si trasforma in un ammasso di tetraedri.

L'*ossalato di zinco* è in cristalli prismatici.

Fig. 82. — Solfato di calcio (200 diam.).

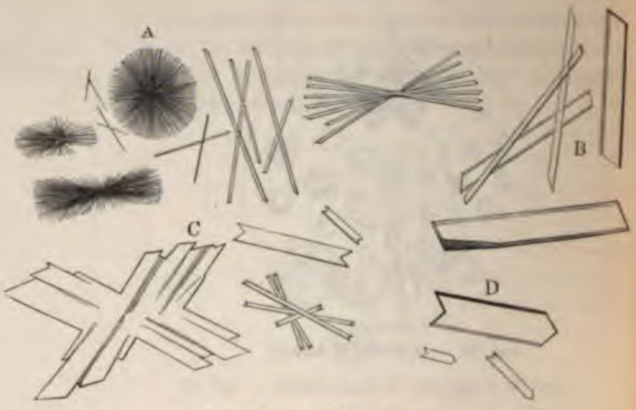


Fig. 83. — Solfato di calcio.

Manganese. — Si riconosce coll'*acido ossalico;* allo stato di *fosfato ammonico-manganoso:*

$$MnNH^4PO^4 + 6H^2O$$

e sotto forma di *perossido*.

Le soluzioni manganose acidulate con acido acetico dànno coll'acido ossalico l'ossalato:

$$MnC^2O^4 + 3H^2O$$

in aghi a stelle caratteristici. Con un eccesso di ammoniaca la reazione è più sensibile.

La reazione più sensibile del manganese è la colorazione verde-azzurra che dà per fusione con carbonato sodico e nitro.

Cobalto. — Si può riconoscere in vari modi fra i quali col nitrito potassico (V. pag. 55) e col *solfocianato ammonico-mercurico* che fornisce il *solfocianato cobaltico-mercurico* (V. pag. 47).

Nickel. — Può essere precipitato col nitrito di potassio in presenza di acetato di piombo (V. *Nickel*, pag. 55) oppure sotto forma di fosfato ammonico-nicheloso o anche coll'acido ossalico.

Calcio. — Il calcio si riconosce microchimicamente precipitandolo allo stato di solfato, di ossalato o di tartrato.

Il *solfato di calcio:* $CaSO^4 + 2H^2O$ si deposita in cristalli caratteristici sempre quando si lascia all'evaporazione spontanea un sale di calcio sciolto nell'acido solforico diluito. Reazione molto sensibile: 0,0005 di calce (Behrens). Si può fare la precipitazione con acido solforico o coi solfati in presenza di acido cloridrico diluito. La figura 82 rappresenta (200 diametri) il solfato di calcio cristallizzato; gli aghi provengono da una soluzione contenente acido cloridrico; i cristalli corti e le macle da una soluzione acidulata con un poco di acido acetico. Grandi quantità di sali alcalini nuocciono alla reazione. La figura 83 rappresenta altre forme simili di solfato di calcio in aghi riuniti a stella o anche in sferoidi.

Il solfato di calcio dall'acido solforico concentrato e caldo deponesi in lamelle rettangolari costituite da anidrite: $CaSO^4$.

Il calcio precipita bene coll'acido ossalico allo stato di *ossalato di calcio* insolubile nell'acido acetico. Quasi sempre si deposita in grani cristallini o in cristalliti; per averlo in bei cristalli bisogna operare con soluzioni molto diluite e secondo che si opera a caldo o a freddo si ha in due modificazioni.

Trattando a freddo una soluzione diluitissima di calcio con acido ossalico concentrato si deposita l'ossalato granuloso sul portaoggetti, formato da piccolissimi cristalli e con grosso ingrandimento si vedono le forme ottaedriche; specialmente se vi è un poco di ammoniaca si forma il sale: $C^2CaO^4 + 3H^2O$ in ottaedri quadratici, in lamelle quadrate e in cristalliti.

A caldo sempre, e a freddo in liquidi acidi, si forma l'idrato: $CaC^2O^4 + H^2O$ in prismi monoclini come quelli della *whewellite*.

Trattando i cristalli di ossalato di calcio con acido solforico si sciolgono e a poco a poco compaiono i cristalli di solfato di calcio.

La forma del *carbonato di calcio* è caratteristica pel calcio. Se si precipita il calcio col carbonato di sodio il carbonato di calcio non rimane amorfo che per pochi istanti, si trasforma subito in piccoli romboedri ben distinti (V. fig. 1, pag. 9). Il magnesio, stronzio e bario disturbano la reazione. Con un grande eccesso di carbonato di sodio si hanno dopo alcuni minuti dei bei cristalli monoclini di carbonato sodico-calcico o *Gay-Lussite:*

$$Na^2CO^3.CaCO^3 + 5H^2O.$$

Anche il sale di Seignette può essere reattivo del calcio perchè forma il tartrato di calcio in cristalli rombici (V. fig. 65, pag. 80). Si ottengono bene se si aggiunge un granello di sale di Seignette alla goccia da saggiarsi acidulata con acido acetico. La presenza di molti altri sali però impedisce o rende incerta questa reazione.

Bario. — Il bario può essere riconosciuto microchimicamente in vari modi.

Sotto forma di *solfato di bario* che cristallizza dalla soluzione solforica calda in minuti cristallini formati da tavolette rettangolari e in cristalliti in forma di X.

Il solfato di bario quale si precipita nelle soluzioni ordinariamente è in polvere granulare amorfa, insolubile nell'acido cloridrico. Nell'acido solforico si scioglie un poco.

Allo stato di *fluosilicato di bario:* $BaF^2.SiF^4$, che si precipita in polvere cristallina formata da romboedri

Fig. 84.

Fig. 85.

Figg. 84 e 85. — Fluosilicato di bario.

acuti, o spesso, di cristalliti o globuliti. La figura 84 rappresenta il fluosilicato di bario in cristalli romboedrici; la figura 85 rappresenta il fluosilicato di bario in aghi ottenuti da soluzioni debolmente acide di sali di bario col fluosilicato di ammonio.

Il bario si riconosce allo stato di tartrato doppio di antimonile e di bario (V. fig. 74, pag. 124). Se si aggiunge dell'emetico a delle soluzioni baritiche calde si producono per raffreddamento dei rombi sottilissimi o delle tavole esagonali (Streng) di un tartrato di antimonile e di bario:

$(C^4H^4O^6.SbO)^2Ba + 2H^2O$ (fig. 86 e anche 74).

Bisogna che le soluzioni sieno neutre o acidulate con acido acetico.

Il *cromato di bario:* $BaCrO^4$ ottenuto da soluzioni diluitissime è un precipitato giallo chiaro formato da piccoli cristalliti a penna, in forma di X, isomorfi colla baritina.

Anche il *carbonato di bario* fatto precipitare a caldo dimostra di essere costituito solamente da cristalliti.

L'*ossalato di bario:* $BaC^2O^4.H^2O$ precipita *a freddo* in aghi fibrosi o in bei cristalli prismatici monoclini, mentre *a caldo* si ha in lamelle rombiche simili a quelle del cloruro di bario; mai si osserva la forma ottaedrica come per l'ossalato calcare.

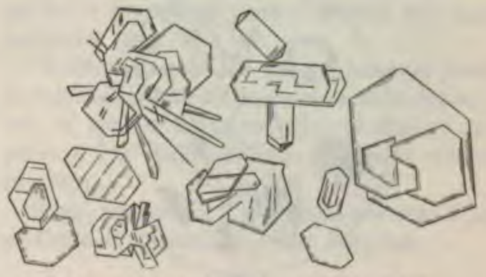


Fig. 86. — Tartrato doppio di antimonile e di bario.

Stronzio. — Coll'emetico i sali di stronzio dànno una reazione simile a quella dei sali di bario.

L'*ossalato di stronzio* precipitato coll'acido ossalico è affatto simile all'ossalato calcare; l'ossalato di stronzio però è in cristalli più grossi e meglio formati. Per precipitazione a freddo si forma quasi esclusivamente l'ossalato: $C^2SrO^4 + 3H^2O$ in ottaedri quadratici, e a caldo spesso invece si ha l'idrato: $C^2SrO^4 + 2H^2O$ in prismi monoclini. In soluzioni concentrate non si hanno che cristalliti.

Il *solfato di stronzio* si separa in cristalliti; ma a caldo dall'acido solforico si ha in cristalli belli di *celestina.*

Magnesio. — La reazione migliore del magnesio è quella che consiste nel precipitarlo allo stato di *fosfato ammonico-magnesico:* alla soluzione del sale di magnesio si aggiunge del cloruro di ammonio; una goccia di questo liquido si mette sul portaoggetti e vicino vi si depone una goccia di fosfato di sodio previamente addizionata di ammoniaca, si scalda il preparato a 100°, si riuniscono le due goccie e si lascia raffreddare. Se la soluzione è assai diluita si ottengono cristalli ben sviluppati (Streng) di:

$$MgNH^4PO^4 + 6H^2O;$$

i cristalli (V. figg. 54 e 55, pag. 59) sono del sistema rombico; se le soluzioni sono concentrate si hanno cristalli imperfetti riuniti e che sembrano macle di cristalli emimorfi.

Sensibilità = 0,001 di milligrammo.

Le soluzioni neutre e diluite dei sali di magnesio dànno col piroantimoniato acido di potassio dei cristalli incolori, brillanti, in lamine prismatiche del sistema esagonale (fig. 87) di piroantimoniato acido di magnesio: $MgH^2Sb^2O^7 + 9H^2O$.

Sodio. — Il sodio si può riconoscere allo stato di *acetato doppio di sodio e di uranile:*

$$UO^2(C^2H^3O^2)^2 + NaC^2H^3O^2;$$

allo stato di *acetato triplo di uranile di magnesio e di sodio:*

$3UO^2(C^2H^3O^2)^2.Mg(C^2H^3O^2)^2.NaC^2H^3O^2 + 9H^2O$,

allo stato di *fluosilicato:* $2NaF.SiF^4$ e allo stato di *solfato sodico-bismutico.*

Fig. 87. — Piroantimoniato acido di magnesio (Haushofer).

Quando si aggiunge un granello di sale sodico a una goccia di soluzione concentrata di acetato d'uranile, si formano dei cristalli dell'acetato di sodio e d'uranile la cui forma principale è il tetraedro e si può osservare il passaggio alla forma ottaedrica.

Fig. 88. — Fluosilicato di sodio, secondo Boricky.

Fig. 89. — Fluosilicato di sodio, secondo Behrens.

I sali di sodio trattati con acido idrofluosilicico dànno dei cristalli di fluosilicato di sodio (fig. 88) in forma di prismi esagonali bipiramidali, spesso in lamelle (Boricky). Behrens preferisce il fluosilicato di ammonio, il quale in presenza delle soluzioni acide dei sali di sodio dà delle lamelle esagonali (che somigliano a quelle del jodoformio) ed anche dei prismi bipiramidali (fig. 89).

Se alla soluzione neutra e diluita di un sale di sodio si aggiunge del piroantimoniato potassico si ottiene per evaporazione lenta dei cristalli ottaedrici o delle piramidi tetragonali di piroantimoniato sodico (V. figg. 72 e 73, pag. 124 e fig. 58, pag. 60); soluzioni più concentrate dànno dei cristalli fusiformi, globuliformi, ecc. (Haushofer).

Potassio. — Il potassio si riconosce allo stato di *solfato bismutico-potassico:* $Bi^2(SO^4)^3.3K^2SO^4$; di *fosfomolibdato:* $12MoO^3.K^3PO^4 + 2H^2O$ e principalmente di *cloroplatinato* (V. figg. 56 e 57, pag. 59).

Ammonio. — L'ammoniaca si può riconoscere allo stato di cloroplatinato o anche di fosfato ammonico-magnesico (V. figg. 56 e 57, pag. 59).

Litio. — Il litio dà microchimicamente delle reazioni poco sensibili. Meglio riconoscerlo al calor rosso della fiamma ed allo spettroscopio.

Acqua. — L'acqua si riconosce scaldando la sostanza in un piccolo tubo; se dentro al piccolo tubo del diametro di circa 2 mm. si mette un piccolissimo granellino di fucsina si osserverà una colorazione rossa. Operando con cautela in tubo piccolissimo e strozzato ad un estremo si può riconoscere molto meno di mmg. 0,1 di acqua.

Solfo. — Il solfo o i solfuri trasformati in acido solforico o solfati si riconoscono in forma di *solfato di calcio* o di *allume di cesio* o di *solfato di piombo.*

Cloro. — Il cloro sotto forma di acido cloridrico o di cloruro si riconosce allo stato di *cloruro d'argento* (V. figg. 59 e 60, pag. 71) oppure di *cloroplatinato di potassio.*

Fig. 90. — Cloruro di tallio.

Fig. 91. — Cloruro talloso.

Contemporaneamente al tallio si può riconoscere il cloro in forma di cloruro di tallio, o di cloroaurato talloso. L'acido cloridrico ed i cloruri solubili precipitano i sali tallosi in cubi. Le figure 90 e 91 rappresentano il *cloruro talloso* (cristalli opachi) ed il *cloruro tallico* (lamelle trasparenti).

bromo dà le stesse reazioni del cloro e con reazioni microchimiche non si distingue dal cloro.

do. — La reazione che dà il jodo colla salda di o, cioè la colorazione azzurra, è molto sensibile icroscopio. La colorazione dei grani d'amido,

Fig. 92. — Joduro di palladammonio.

e con soluzioni diluite di joduri, è così intensa sembrano neri; per soluzioni diluitissime la cozione è azzurro-grigia. Si mette il jodo in libertà iante il nitrito di potassio.

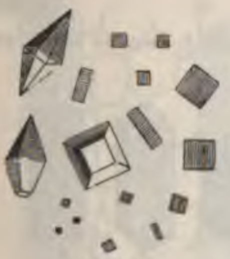


Fig. 93.

Fig. 94.

Figg. 93 e 94. — Joduro mercurico.

Le reazioni con formazione di cristalli che meglio restano sono le seguenti:

1) Precipitazione col nitrato palladoso, allo stato *oduro di palladammonio:* $PdJ^2.2NH^3$.

ensibilità, limite = $\mu^{gr.}$ 0,1 di jodo. I joduri no col nitrato di palladio un precipitato fioccoso no-nero, solubile in un eccesso di ammoniaca o oduro di potassio. Il joduro palladoso: PdJ^2 dà l'ammoniaca dei piccoli cristalli, di color giallo chiaro, ramificati (fig. 92), che hanno la composizione: $PdJ^2.2NH^3$.

2) Precipitazione allo stato di *joduro mercurico,* col cloruro mercurico. Limite di sensibilità = 0,2 $\mu^{gr.}$ di jodo. La reazione è sensibile e caratteristica, ma non bisogna eccedere nell'aggiunta del reattivo perchè il precipitato rosso è solubile nel cloruro mercurico (figg. 93 e 94).

3) Precipitazione allo stato di *joduro di piombo.* Le soluzioni neutre o debolmente acide e diluite dei sali di piombo dànno coi joduri alcalini un precipitato di PbJ^2 giallo costituito da lamine esagonali (fig. 95).

Si può riconoscere il jodo anche allo stato di *jodoplatinato di potassio* e di *joduro d'argento.*

Fig. 95. — Joduro di piombo.

Fluore. — Il fluore può essere riconosciuto precipitandolo allo stato di *fluosilicato di sodio* (V. figg. 88 e 89, pag. 128 o allo stato di *fluosilicato di bario* (V. figg. 84 e 85, pag. 127).

Acido cianidrico: HCN. — La reazione migliore per riconoscere al microscopio l'acido cianidrico è la sua trasformazione in *bleu di Prussia.* Si tratta la sostanza con una gocciolina di potassa caustica al 20 %, poi con una goccia di una miscela di soluzione di solfato ferroso con poco cloruro ferrico ed infine con una goccia di acido cloridrico.

Questa reazione servì benissimo a Treub per studiare la localizzazione dell'acido cianidrico nel *Pangium edule* ed in altre piante che lo contengono libero. Egli immergeva successivamente il tessuto in soluzione alcolica di potassa al 5 %, in una soluzione acquosa di solfato ferroso al 2,5 %, di cloruro ferrico all'1 % e infine nell'acido cloridrico al 20 %.

Azoto. — L'azoto può essere riconosciuto allo stato di *ammoniaca* (V.), di *acido cianidrico* (V.), di acido nitroso o allo stato di acido nitrico il quale colla cinconamina dà il nitrato: $C^{19}H^{24}N^2O.HNO^3$.

L'*acido nitroso* si riconosce con reazioni colorate (di Griess, metafenilendiamina, joduro di potassio amidato) superiori in sensibilità a quelle microchimiche in cristalli.

Fosforo. — Allo stato di acido fosforico si riconosce sotto forma di fosfato ammonico-magnesico

Fig. 96.

Fig. 97.

Figg. 96 e 97. — Fluoborato di potassio.

Fig. 98. — Sferocristalli di inulina nei bulbi di *Dahlia*.

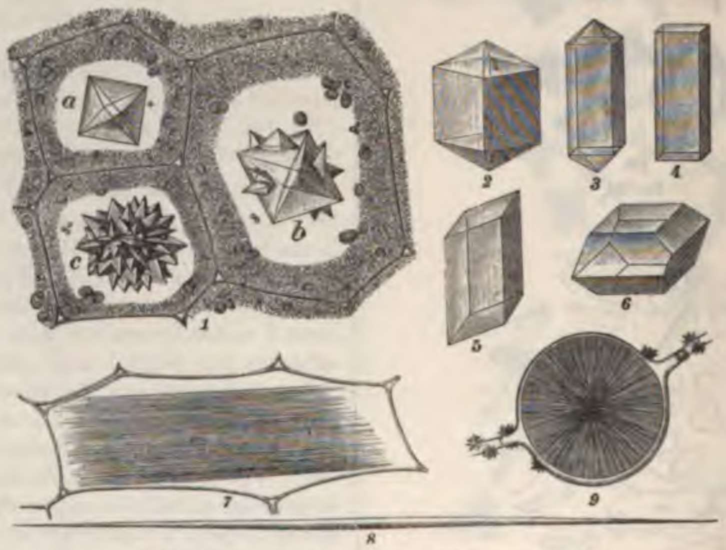


Fig. 99. — Forme diverse di ossalato di calcio, secondo Reinke.

(limite della reazione = 0,008 $\mu^{gr.}$) o di fosfomolibdato di ammonio (limite 0,015 $\mu^{gr.}$).

Il fosfomolibdato di ammonio ha la stessa forma del fosfomolibdato di potassio: sono piccoli cristalli riuniti in piccole sfere.

Boro. — Distillando la sostanza con una miscela di acidi fluoridrico e solforico, verso il punto di ebollizione dell'acido solforico passa il fluoruro di boro; il distillato, fatto evaporare a 120° per separare il fluoruro di silicio, trattato con una goccia di acqua e un granello di cloruro di potassio fornisce il fluoborato di potassio: $KF.BF^3$ in cristalli lamellari ortorombici (figg. 96 e 97).

Una grande importanza hanno le reazioni microchimiche per la Chimica fisiologica vegetale, come ad es. per la ricerca dell'amido col jodo, oppure della lignina con fluoroglucina ed acido cloridrico, ecc.

Molte sostanze si trovano dentro le cellule in cristalli finissimi riuniti in sfere e chiamansi *sferocristalli*, come ad esempio quelli dell'*inulina*, della

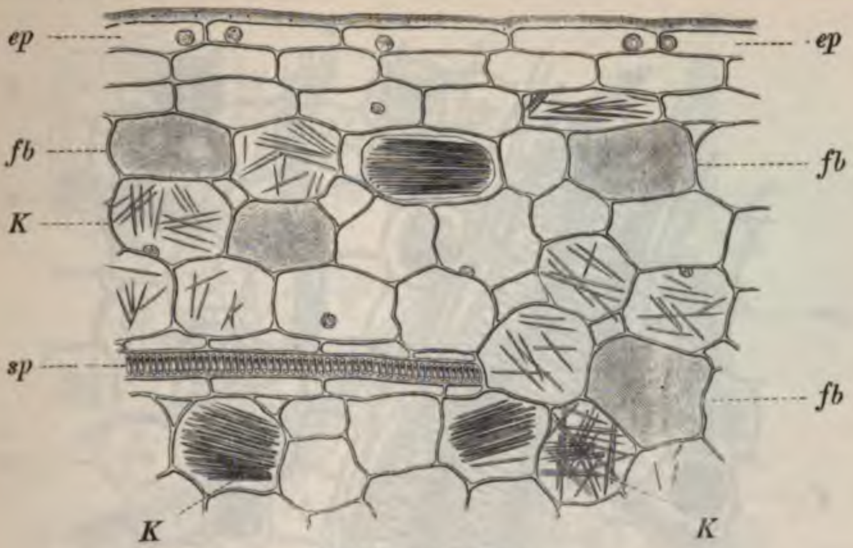


Fig. 100. — Bulbo di scilla.

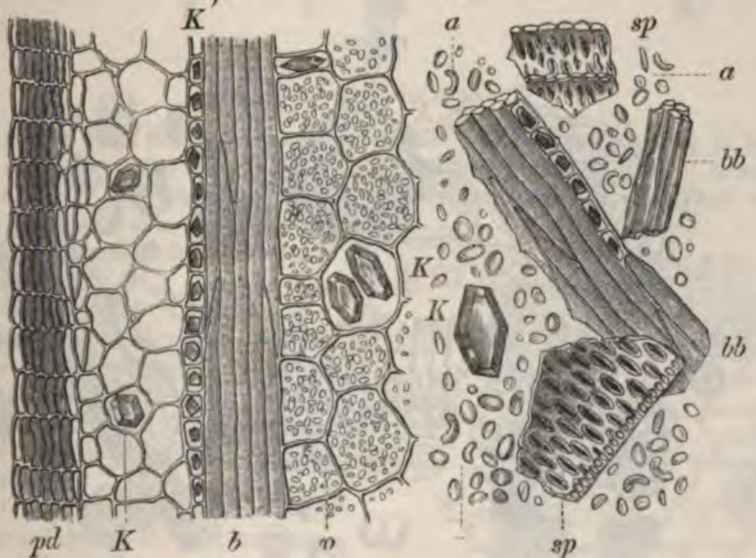


Fig. 101. — Radice di liquirizia.

ridina. La figura 98 rappresenta gli sferocri-
li dell'inulina nei bulbi della *Dahlia*.
alcune droghe ricche di zucchero si osservano
e cellule dei sferocristalli di zucchero.
i hanno inoltre sferocristalli di *ossalato di calcio*
Bary, Möbius) o di *fosfato di calcio* (Hansen).
e materie albuminoidi nelle piante possono osser-
i cristallizzate. L'*aleurone* (di ἄλευρον, farina)
coperto da Hartig nel 1831, denominato *albu-*
oid-Korner da Halle.
li albuminoidi cristallizzati o aleurone della
istica, *Bertholletia*, *Vitis*, *Elaeïs*, *Aethusa*,
nus, *Lupinus*, *Linum*, ecc., hanno le forme le
svariate: quelle che si avvicinano più alla vera forma cristallina si dicono *cristalloidi*. Alcune volte i cristalli di aleurone somigliano a quelli dell'ossalato di calcio.

L'*ossalato di calcio* è la sostanza cristallizzata che più frequentemente incontrasi nelle cellule vegetali; si riconosce alla forma cristallina, che può essere delle più svariate, ma specialmente alla insolubilità nell'acido acetico e solubilità nell'acido cloridrico. Reazioni queste che sono però comuni a quelle del racemato di calcio. In alcuni casi si trovano anche il carbonato, solfato e fosfato di calcio. I sali di calcio per aggiunta di acido solforico si trasformano in solfato di calcio che si riconosce ai suoi bei cristalli (V. pag. 126).

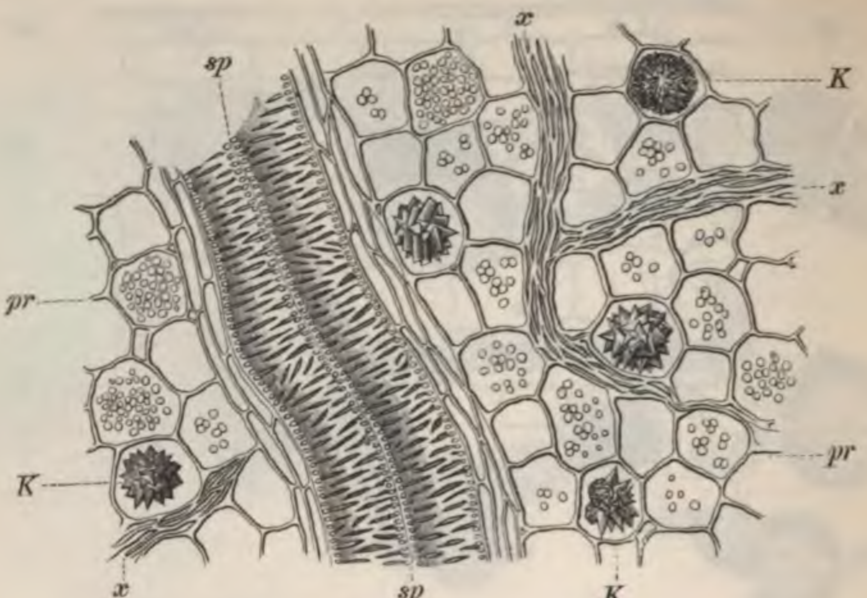


Fig. 102.

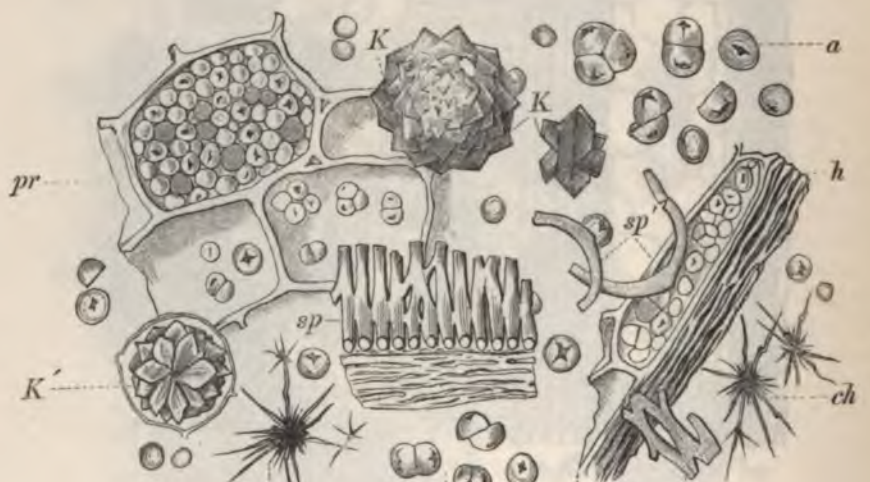


Fig. 103.

Figg. 102 e 103. — Radice di rabarbaro.

L'ossalato di calcio può cristallizzare nel sistema rombico, in cristalli monoclini e anche tetragonali o quadratici. Può trovarsi nelle cellule vegetali in cristalli separati (*Krystallsand*) o in ammassi globulari (*Krystalldrusen*). I così detti *rafidi* si trovano spesso nelle cellule vegetali e sono costituiti da ossalato di calcio.

Forme diverse di ossalato calcare sono rappresentate nella figura 99. Secondo Reinke *a* è un cristallo semplice, ottaedro quadrato; *b* lo stesso cristallo con sopra piccoli cristalli simili (ottaedro); *c* ammassi di cristalli o druse; 4 prisma quadrato e 2-3 prisma quadrato terminato con piramide dell'ottaedro; 5 prisma monoclino; 6 derivati del precedente; 7 *rafidi;* 8 lungo cristallo aghiforme; 9 sferocristalli.

Per dare un'idea del diverso aspetto che può assumere l'ossalato calcare e altre sostanze cristalline nelle cellule vegetali riproduciamo dal Vogl le figure seguenti:

Bulbo di scilla (fig. 100): *fb* sono cellule a pigmento e K cellule con rafidi.

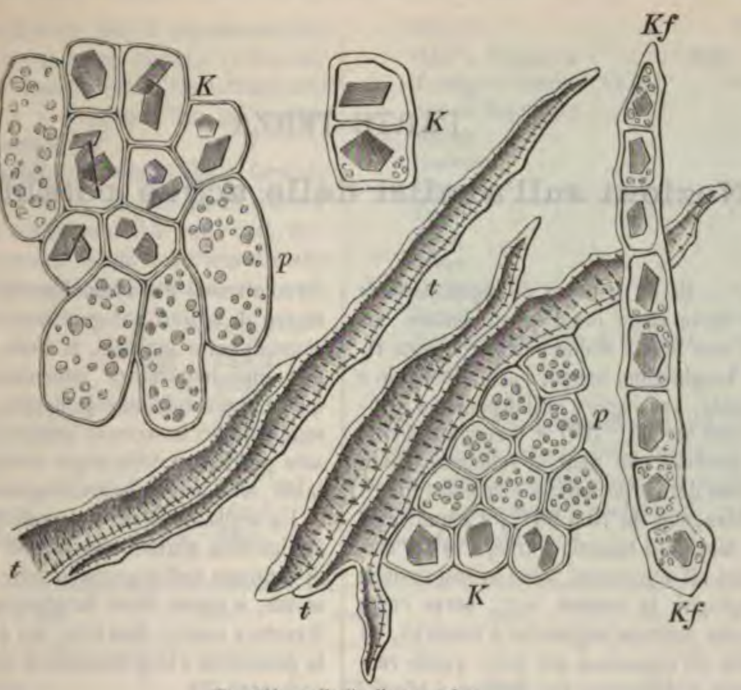


Fig. 104. — Foglia di uva ursina.

Radix liquiritiae (fig. 101). Sezione longitudinale. K e K' sono cellule con grossi cristalli.

Radice di rabarbaro (fig. 102). Sezione longitudinale della parte legnosa. K sono cellule con cristalli in grossi ammassi o glandole (*druse*) di ossalato di calcio.

Radice di rabarbaro (fig. 103). K grossi ammassi di cristalli di ossalato di calcio; *ch* cristalli aghiformi di *acido crisofanico*, probabilmente; *pr* cellule del parenchima con amido; *a* amido.

Folia uva ursi (fig. 104). K e K*f* cristalli di ossalato di calcio che sono simili a quelli di aleurone che trovasi nell'Elaeïs.

Foglia d'arancio (fig. 105). K cristalli di ossalato calcare nelle cellule dell'epidermide sulle due faccie.

Nelle cellule vegetali alle volte si trova come materia incrostante il carbonato di calcio (*cistoliti*); altre volte cristalli di materia grassa, cristalli di *idrocarotina*, o sostanze caratteristiche di una data pianta, come l'esperidina, la vanillina, la cumarina, ecc.

Alcune volte si è stabilita la presenza dell'acido ossalico dalla formazione di un sale calcare insolubile nell'acido acetico; Berthelot e André (1886) hanno fatto vedere che questo non è sempre un mezzo sicuro perchè anche l'acido paratartarico dà un precipitato di sale di calcio insolubile nell'acido acetico. Coll'aggiunta di un eccesso di acido borico si impedisce la precipitazione dei tartrati, paratartrati e citrati.

Molte reazioni microchimiche si utilizzano per le ricerche di zoochimica; basti ricordare l'esame dei sedimenti, calcoli urinari ed altre concre-

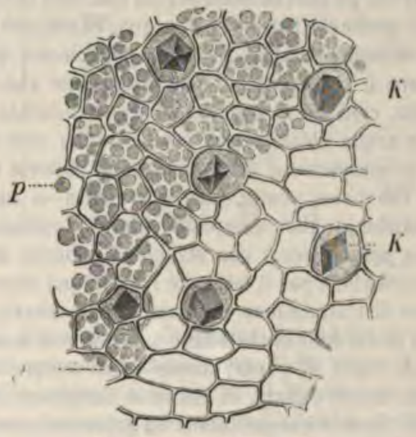


Fig. 105. — Foglia d'arancio.

zioni, l'esame degli sputi, delle macchie di sangue, di sperma, ecc.

Importante è poi l'uso del microscopio per lo studio della struttura dei *metalli*, delle *leghe*, delle *meteoriti*, ecc.

Entrando in maggiori particolari si uscirebbe dal nostro campo.

PARTE TERZA

Nozioni sull'analisi delle acque potabili [1].

Generalità. — Si dà il nome di *acqua potabile* all'acqua che serve come bevanda alimentare. La importanza di una buona acqua potabile è stata riconosciuta da lunghissimo tempo; l'acqua potabile è un vero alimento; essa agisce sull'organismo principalmente come acqua: H^2O e secondariamente anche per le sostanze che tiene in soluzione. Circa il 75 % del peso del corpo umano è acqua, tutti gli organismi contengono da 70 a 90 % d'acqua; essa serve a tener morbidi i tessuti, al trasporto dei materiali necessarî all'organismo, tiene in sospensione i globuli sanguigni, la caseina, ecc., serve come solvente di molte sostanze organiche e minerali, ed è indispensabile all'organismo per tutte quelle reazioni che in esso si compiono per *idrolisi* o *idratazione*. Senza acqua non vi è vita.

L'acqua può essere utile anche per le piccole quantità di materie minerali che tiene in soluzione; ma di materie minerali nell'organismo se ne introducono molte con gli altri alimenti per cui non sono indispensabili quelle che trovansi nell'acqua. Frankland crede che un'acqua potabile sia tanto più igienica quanto minore è la quantità di sostanze saline che tiene sciolta, cioè più si avvicina all'acqua distillata.

Un'acqua potabile può essere nociva alla salute per la sproporzione della quantità di materie minerali che tiene sciolte, per la presenza di materie organiche o altri composti chimici (ammoniaca, cloro, nitriti, ecc.) che stanno ad indicare un inquinamento, e per il fatto che l'acqua può essere un mezzo di trasmissione di malattie parassitarie.

In molte delle città italiane si faceva e si fa ancora uso di acque di pozzo; acque quasi sempre molto ricche di sali calcari, di nitrati e facilmente inquinabili. Questo è senza dubbio un grave inconveniente a cui bisogna rimediare, essendo una buona acqua potabile pura e leggiera uno dei migliori coefficienti per diminuire la mortalità.

Essendochè poi l'acqua potabile serve in moltissimi casi anche come acqua di uso industriale; deve inoltre soddisfare alle giuste esigenze dell'industria.

Dacchè specialmente i lavori del Pasteur condussero allo studio dei microorganismi in rapporto alle fermentazioni e si riconobbe che l'acqua poteva per mezzo di batteri patogeni essere causa di trasmissione di varie malattie, si diede ai saggi batteriologici una importanza immensamente superiore a quella che assolutamente hanno; si volle mettere i saggi chimici in seconda linea e si fecero così apprezzare per buone delle acque chimicamente non potabili, solo perchè batteriologicamente erano pure.

Un'acqua anche priva o quasi di batteri può essere antiigienica perchè con essa si possono introdurre di continuo nell'organismo delle sostanze che lentamente, e anche dopo lunghissimo tempo, possono diventare nocive; non solo, ma perchè vi può essere la possibilità o la probabilità di un improvviso inquinamento.

Ai sali calcari e magnesiaci e ad altri costituenti chimici dell'acqua generalmente si annette poca importanza sotto l'aspetto biologico. Si deve riflettere alla quantità enorme di acqua che in media l'uomo introduce nel proprio organismo; in certe stagioni dell'anno sono anche più di *due litri* al giorno. Ebbene, ammettiamo che quest'acqua contenga 0,400 ‰ di materiali solidi sciolti e, come quasi sempre accade, in prevalenza sali calcari; sono circa 0,80 gr. di sali, quasi tutti calcari, che si introducono nell'organismo giornalmente.

È vero che molti individui bevono poca acqua, ma la grande maggioranza, e specialmente la classe meno abbiente, ne beve molta.

Gli animali stessi vanno in cerca delle buone acque.

L'esperienza su animali ha dimostrato che dei corpi stranieri introdotti in vescica dànno più facilmente origine a calcoli urinari in seguito all'uso di acque calcari (Penzoldt).

Si è molto discusso sull'importanza delle materie minerali contenute nelle acque e specialmente dei sali calcari i quali sarebbero utili per la formazione del tessuto osseo. Ammesso pure che una piccola quantità di sali calcari sia utile, è certo che la forma peggiore di somministrazione è quella del *solfato di calcio*.

Gli alimenti quali il latte, le farine lattee, il pane, la carne, gli erbaggi, contengono le materie mine-

(1) Anche queste brevi nozioni sulle acque potabili sono tolte dagli appunti per Lezioni del professore Guareschi.

li in quantità sufficienti per la riparazione dei ssuti animali ed in una forma (fosfato, carbonato, itrato, albuminato, fosfoglicerato, fosfoalbuminato caseinato di calcio e magnesio) ben più convenente per l'assimilazione (1).

Le acque potabili più abbondanti che ci fornisce a natura, quelle dei fiumi, da cui hanno tratto e traggono origine le acque potabili di tante città, forniscono un debole residuo solido relativamente alle acque di pozzo o alle acque del sottosuolo:

Acqua del:		Residuo in 1 litro
Danubio	mgr.	124,2
Reno	»	234,7
» a Colonia (1870) . .	»	250
» a Bonn (1876) . .	»	191
» a Basilea	»	170
Sprea a Berlino	»	115
» a Köpenick . . .	»	191
Elba a Magdeburgo . . .	»	260

Acqua del:		Residuo in 1 litro
Oder a Breslavia . . .	mgr.	135
Tamigi a Londra (1876) .	»	275
Senna Superiore	»	182,6
Senna	»	331
Rodano	»	189,8
Vistola	»	203,5
Po	»	250
Arno	»	140,6
Sieve	»	191,1
Ombrone	»	148,9
Reno	»	95,8
Brenta e cisterne di Venezia	»	151,8
Sangone	»	55

Le acque dei fiumi sono in generale, in causa appunto della natura delle roccie da cui scaturiscono, povere anche di materie organiche, di sali calcari, ecc.; ecco i componenti principali delle acque di alcuni fiumi:

Milligrammi in 1 litro	Reno	Danubio	Meno	Senna	Vistola
Carbonato di calcio	135,6	83,7	75,5	174	119,4
» di magnesio. . .	5,0	15,0	48,1	62	19,0
Solfato di calcio	14,7	2,9	83,0	39	10,3
» di magnesio	0	13,7	—	—	12,0
» di potassio	0	—	—	—	1,3
» di sodio	13,5	2,0	3,9	17	—
Cloruro di sodio	2,0	traccie	6,9	25 (insieme)	7,0
» di magnesio . . .	0	0	8,9		—
Nitrati di calcio e Mg . . .	3,8	—	—	—	—
» alcalini	—	—	—	traccie	—
Silice	48	4,9	4,4	14 (insieme)	8,0
Ossido ferrico ed allumina .	11,3	2	1,2		1,1
Materie organiche	—	—	8,0	—	22,4

Le acque dei fiumi contengono in generale molto meno ammoniaca che non le acque di pioggia e ciò si spiega sia per l'assorbimento dei terreni, sia, come notò Houzeau, che le acque ammoniacali alla luce del giorno perdono la maggior parte dell'ammoniaca. Le sostanze organiche dei fiumi, che alle volte possono essere in quantità relativamente notevole, sono essenzialmente di origine vegetale e quindi hanno relativamente al carbonio meno azoto.

La composizione dell'acqua dei fiumi varia alquanto secondo le stagioni, ecc. Molte acque di fiumi che alla sorgente sono ricche di bicarbonati terrosi perdono durante il percorso dell'anidride carbonica e depositano del carbonato di calcio, diventando quindi più dolci.

Le condizioni cui deve soddisfare una buona acqua potabile sono le seguenti:

1) *Limpida, incolora, inodora,* di *sapore gradevole;*

(1) Un litro di latte di vacca contiene gr. 1,47 di fosfato di calcio e 0,34 di fosfato di magnesio, gr. 2,13 citrato di calcio e 0,367 di citrato di magnesio öldner); corrispondente a 1,76 di CaO e 0,14 MgO.

Secondo Bunge p. 1000 di latte di donna contengono 0,328 di CaO e 0,064 di MgO.

Nell'acqua il calcio non si trova che sotto forma di carbonato, solfato o cloruro: traccie minime di fosfato.

[illegible]	più di gr. 0,100
[illegible]	più di gr. 0,050
[illegible]	più di gr. [illegible]
[illegible]	più di gr. [illegible]
[illegible]	sopra [illegible]
[illegible]	più di [illegible]

Limiti ammessi dal Laboratorio Municipale di Parigi.

Milligrammi in 1 litro	Acqua pura	Acqua potabile	Acqua sospetta o poco buona	Acqua cattiva
Residuo a 180°	—	—	più di 500	—
Alcalinità in $CaCO^3$	—	—	più di 250	—
Grado idrotimetrico totale .	5°-15°	15°-30°	più di 30°	più di 100°
» idrotim. dopo ebolliz.	2°-5°	5°-12°	12°-18°	più di 20°
Ossigeno consumato in liquido alcalino o acido	meno di 1	1-2	3-4	più di 4
Nitrati in KNO^3	—	—	più di 10	—
Ammoniaca	—	—	0-1	più di 1
Cloruri, in cloruro di sodio .	meno di 27	30 70	80-160	più di 160
Solfati, in $CaSO^4$	3-8	8-50	50-85	più di 85
Calce totale	—	—	più di 200	—
Magnesia	—	—	più di 30	—
Fosfati	—	—	traccie	—
H^2S	—	—	traccie	—

Anche queste Tabelle sono molto imperfette; non si tiene conto dell'acido nitroso, del carbonio organico, dell'azoto albuminoideo, ecc., che sono fattori importantissimi per giudicare della potabilità. La tolleranza del *cloro* è troppo grande: Reichardt, Kubel e Tiemann, la Commissione di Vienna, non ammisero al più che 2 a 8 oppure 2 a 3 mmgr. di cloro per litro.

Altra condizione importantissima della potabilità è la *costanza* nelle qualità e quantità dei componenti; un'acqua che contenga traccie di nitriti, di ammoniaca o di azoto albuminoide, ecc., quando normalmente non ne contiene deve essere dichiarata *sospetta*.

Per giudicare di un'acqua potabile non si debbono avere criteri unilaterali, ma bisogna tener conto dei criteri seguenti:

1) Origine dell'acqua, esame dei terreni da cui proviene, ecc.; cioè criteri geologico-chimici;
2) Saggi fisici ed organolettici delle acque;
3) Saggi chimici;
4) Esame microscopico;
5) Saggio batteriologico.

Presi separatamente questi criteri non bastano per stabilire se un'acqua è potabile o no; bisogna che tutti, o quasi, concorrano al medesimo scopo. Poco importerebbe che un'acqua fosse batteriologicamente pura quando fosse permanentemente torbida o troppo calda o troppo ricca di sali calcari, ecc.

I *criteri geologico-chimici* hanno grande importanza. Lo studio delle roccie e dei terreni da cui l'acqua sgorga o per le quali è obbligata a passare, può avere molta importanza. I terreni granitici sono quelli meno facilmente intaccati dalle acque e dall'anidride carbonica, e da essi scaturiscono delle acque limpide, con poco residuo solido e generalmente freschissime.

Reichardt (1) fu certamente uno dei primi a far notare l'importanza e l'influenza della formazione geologica sulla natura delle acque.

Come influisca, ad esempio, la natura del terreno sulla composizione dell'acqua, si vede dalle variazioni del grado di durezza o idrotimetrico:

Acque da:	Gradi idrotimetrici francesi
Terreni granitici	2°-11°
» cretacei	7°-12°
Dalle sabbie di Fontainebleau	6°-22°
Da marne non gessifere . .	20°-30°
Da marne gessose	23°-35°,5

E meglio ancora dal Quadro seguente che devesi alle esperienze di Reichardt:

(1) Reichardt Edward, nato nel 1827 a Kamburg nella Saale (Meiningen); prima Dr^re^ in Fil. e farmacista, poi assistente di Wackenroder, cui successe quale professore di Chimica, Farmacia e Chimica tecnologica nella Università di Jena. Pubblicò: *Die Chemische Untersuchung des Quell-und Brunnenvasser* nel 1871 e *Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers* nel 1869 che ebbe varie edizioni. Per molti anni fu direttore e redattore dell'*Archiv der Pharmacie*. Scrisse intorno alle corteccie di china, sulle materie minerali delle piante, ecc.

100,000 *parti di acqua contengono:*

Roccie da cui proviene l'acqua o la sorgente		Residuo solido	N^2O^5	Cloro	Anidride solforica SO^3	Calce CaO	Magnesia MgO	Permanganato ridotto dalle materie orga.
Granito	*a*	2,44	—	0,33	0,39	0,97	0,25	0,31
	b	7,00	—	0,12	0,34	3,08	0,91	0,08
	c	21,00	—	traccie	1,03	4,48	2,10	0,09
Melafiro (1).		16,00	—	0,84	1,71	6,16	2,25	0,38
Basalto		15,00	—	traccie	0,34	3,16	2,80	0,04
Schisti argillosi .	*a*	12,00	—	0,25	2,40	5,04	0,78	—
	b	6,00	—	0,88	0,17	0,28	0,36	0,35
	c	7,00	traccie	0,20	0,50	0,56	0,18	0,34
	d	18,00	traccie	1,06	1,00	4,40	1,08	0,42
Grès duro colorato	*a*	22,50	0,98	0,42	0,88	7,30	4,80	0,28
	b	30,00	0,40	0,32	0,34	9,52	0,72	0,18
	c	19,00	traccie	0,89	2,75	3,92	2,80	0,08
	d	9,00	—	0,75	—	1,00	0,36	0,05
Calcare conchiglifero .		32,50	0,02	0,37	1,37	12,90	2,90	0,14
» dolomitico . .		41,80	0,23	traccie	3,40	14,00	6,50	0,11
Gesso		236,50	traccie	1,61	110,83	76,60	12,25	traccie

(1) *Melaphyrs* o *melafiro*. Roccia porfiritica costituita da una massa nero-grigiastra di labrador e augite in cui sono disseminati cristalli di vari minerali, pirite, orneblenda, ecc.

Già Plinio scrisse: « *Tales sunt aquae quales terrae per quas fluunt* ».

Pel residuo salino la media dei risultati sarebbe la seguente (Reichardt):

	Gr. in 1 litro
Formazioni granitiche . .	0,0244
Grès bigarré	0,125-0,225
Muschelkalk	0,418
Gesso	2,35

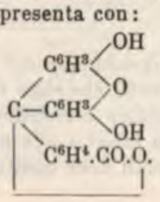
Osserva giustamente il Roster « che lo studio che prende in esame lo stato della superficie del suolo, le condizioni fisiche dei terreni che ricevono e filtrano le acque, il meccanismo di formazione del serbatoio di alimentazione e le peculiari condizioni di sbocco e di deflusso dell'acqua, ha maggiore importanza di qualunque altra indagine e ricerca, perchè vale a giudicare l'acqua non solo nel suo stato presente, ma ne garantisce lo stato futuro; il quale ultimo giudizio sono impotenti a formulare tanto l'analisi chimica, quanto l'esame bacterioscopico ».

Su questo argomento non possiamo entrare in maggiori particolari; la natura dell'opera e gli stretti limiti in cui dobbiamo rimanere non ce lo permettono.

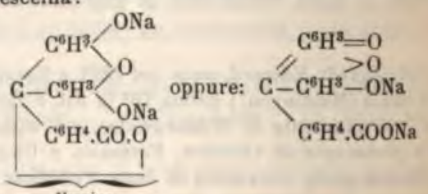
Dato anche che un'acqua provenga da una buonissima sorgente essa può venire inquinata lungo il percorso dalla sorgente al luogo di consumo, e quindi, anche sotto questo riguardo, lo studio dei terreni, dei grandi acquedotti, ecc., ha notevole importanza.

Per riconoscere l'origine di certe acque dette di sorgente e vedere se esse provengono non da vere sorgenti profonde, ma da fiumi o altre acque superficiali, oppure per vedere se i terreni sovrastanti o circostanti alle sorgenti sono più o meno facilmente permeabili alle acque superficiali, può servire bene l'uso di materie coloranti organiche di grande intensità colorante, quali la fluoresceina (1), l'uranina (2),

(1) La fluoresceina è una materia colorante scoperta da A. Baeyer. Si ottiene dall'acido ftalico colla resorcina, e si rappresenta con:



(2) L'*uranina* è il sale sodico o potassico della fluoresceina:



Uranina.

… esempio, la fluoresceina
… esistenza di una co-
… sorgente dell'Aach
… pure la fluoresceina
… ugo dei Brenets scom-
… oupport e se alimentano le
… fluoresceina Forel e Golliez
… ni che esistono fra gli imbuti
… sorgente di Vallorbe in Svizzera.
… Marinelli e De Agostini dimostra-
… canale di Arni per vie sotterranee ali-
… sorgente detta la Pollaccia fra le Alpi
… questa esperienza aveva grande importanza
… era proposto di immettere la sorgente Pol-
… in un nuovo acquedotto per Firenze. Senza di
… sarebbe mandata a Firenze l'acqua superficiale
… Canale d'Arni (2).

L'uranina e la metileosina servirono per riconoscere la facile permeabilità dei terreni circostanti e sovrastanti alle gallerie che forniscono l'acqua di Val Sangone a Torino.

L'intensità colorante di queste materie coloranti è grandissima. Condizioni essenziali per le materie coloranti che debbono servire in queste esperienze è che siano, come le tre accennate, molto sensibili e che non reagiscano chimicamente cogli elementi costitutivi del terreno che debbono attraversare.

Importante è pure l'esame microscopico perchè può svelare residui di materie organiche, organismi animali inferiori, ecc.

La pura e semplice numerazione dei batteri in un'acqua ha poco valore; maggior valore ha la distinzione e lo studio delle diverse specie di batteri innocui; e di ben maggiore importanza sono i saggi batteriologici se riescono a mettere in evidenza i batteri veramente patogeni, ma ciò capita molto di raro. Il criterio batteriologico non ha più quella esagerata importanza che una volta gli si attribuiva, specialmente da coloro che erano digiuni di cognizioni geologiche e chimiche.

Le acque potabili possono essere meteoriche, di sorgente, di fiume o di torrente, di pozzo. Le acque meteoriche, se ben raccolte e ben conservate, possono essere discrete acque potabili; contengono una quantità piccolissima di materie minerali sciolte. Le acque di pozzo alle volte sono buone, ma sono più o meno facilmente inquinabili con materie esterne; le acque di fiume, di torrente e specialmente di sorgente forniscono le migliori acque potabili.

L'acqua cade alla superficie della terra in forma liquida o di neve, perde per assorbimento gran parte dei suoi costituenti sciolti e penetra in parte nelle viscere della terra, da cui scaturisce in forma di acqua di sorgente; e se i terreni da cui scaturisce sono costituiti da roccie poco intaccabili, come sono i graniti, i basalti, gli gneiss, ecc., le acque di sorgente sono purissime.

In questo breve compendio ci limiteremo allo studio dell'acqua sotto il riguardo dei *saggi fisici ed organolettici* e dei *saggi chimici qualitativi e quantitativi*.

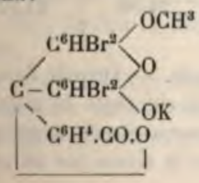
Raccolta dell'acqua. — L'acqua destinata all'analisi deve essere raccolta con molta cura e, messa in bottiglie di vetro, nuove, ben pulite, chiuse con tappo smerigliato; le boccie devono essere lavate più volte coll'acqua stessa da analizzarsi. Le boccie devono essere state prima lavate con una miscela di acido solforico e di acido nitrico. Le acque di fiume devono essere raccolte nel mezzo della corrente, nè troppo vicino alla superficie, nè troppo in fondo. Quando si devono analizzare acque aspirate colle pompe, bisogna far funzionare queste per un certo tempo prima di raccogliere l'acqua affinchè i tubi si lavino bene.

Può avvenire che dovendo raccogliere l'acqua ad una certà profondità si smuova qualche deposito che trovasi al fondo; sarà bene allora raccogliere l'acqua adoperando un matraccio o una boccia con tubi disposti come nella figura 106; si chiude col pollice il tubo *b* e si immerge il vaso B nell'acqua sino a che il tubo A sia al livello *mm'* dell'acqua; tolto il pollice da *b* l'acqua penetra al fondo e l'aria esce da *a*. In questo modo l'acqua che entra non si rimescola coll'aria e in essa si può dosare l'aria sciolta. Se alla superficie dell'acqua galleggiano delle materie estranee, in questo modo esse non entrano nel matraccio. Si possono riempire le boccie anche con un largo sifone.

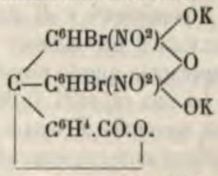
Per l'analisi chimica dell'acqua ne possono occorrere 8-10 litri o anche più, secondo che l'analisi deve essere parziale o completa.

---

(1) In commercio vi è una *metileosina* (Mo) che è il sale potassico dell'etere monometilico della tetra bromofluoresceina:



e una *metileosina* (A) che è il sale potassico o sodico della dibromodinitrofluoresceina:



(2) Issel, *Compendio di Geologia*, vol. I, pag. 166.

Lepsius (1885) ha analizzato, sotto l'aspetto della potabilità, le acque sotterranee destinate a Francoforte sul Meno. Queste acque attraversano le sabbie terziarie mescolate con argilla grigia, e l'affioramento si trova solamente ad alcuni metri di profondità.

L'analisi dei campioni forniti forando il terreno ha mostrato che queste acque tengono in soluzione tanto meno ossigeno quanto più provengono da grande profondità, e la diminuzione dell'ossigeno pare in rapporto diretto colla quantità dei sali ferrosi. Infatti quando un'acqua carica di anidride carbonica traversa degli strati di sabbia che generalmente sono ferruginosi, scioglierà una certa quantità di carbonato ferroso, a meno che la quantità d'ossigeno tenuto sciolto nell'acqua non sia sufficiente per decomporre questo sale in anidride carbonica ed ossido ferrico, e quest'ultimo può alla sua volta essere ridotto in ossido ferroso dalle sostanze organiche. Tra queste reazioni si stabilirà un equilibrio, il quale, per una profondità determinata, sarà funzione della velocità di scolo del filo d'acqua, della quantità di materia organica capace di fornire anidride carbonica per ossidazione, della proporzione di ferro e della più o meno grande ricchezza dell'acqua in ossigeno libero.

Fig. 106. — Boccia per la raccolta dell'acqua.

È dunque la quantità di ossigeno sciolto che denoterà la qualità dell'acqua, ed è questo che Lepsius ha tentato di dosare esattamente impiegando un piccolo apparecchio, col quale si può prendere il campione d'acqua nei fori della sonda, il cui diametro non supera gli 8 centimetri e di dosare l'ossigeno sciolto senza travasare previamente il liquido. La figura 107 rappresenta questo piccolo apparecchio. Il palloncino *a* ha una capacità di 30 cm³. Si tiene in equilibrio con mercurio. Il vaso *a* e i tubi *b* e *c* si riempiono completamente con mercurio. All'estremo, *c* è ricurvo e capillare in modo che si possa facilmente rompere tirando il filo *f*. Rotto il tubo *c* esce il mercurio, che si raccoglie nel vaso *e*, e per *b* entra una corrente d'acqua.

I campioni presi a diverse profondità avevano una temperatura di 10°-11°.

Fig. 107. — Apparecchio per prendere il campione d'acqua.

Nella Tabella seguente sono riuniti i risultati ottenuti. I gas sono ridotti a 0° e 760 mm.:

	Profondità					
	12 metri		18 metri		25 metri	
Analisi	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Ossigeno cm³	5,45	4,75	3,41	3,52	1,51	1,90
Azoto . . . »	16,16	15,90	12,05	12,55	11,12	11,76
Ossigeno % in media »	24,06		21,97		12,96	

Materie sospese. — Quando l'acqua è torbida più o meno, è segno che tiene in sospensione delle sostanze, che possono essere minerali od organiche. Si lascia l'acqua in riposo per un certo tempo entro

lindro che va restringendosi ad un estremo
punta che si chiude con un rubinetto o
o bastoncino posto nell'interno e smeri-
tremo. Si raccoglie il deposito e si pesa.
anche riempire un largo pallone con
più di acqua da esaminare, si lascia in
decanta con precauzione con un sifone
pida sovrastante, e si filtra il resto pe-
ntenuto del filtrino, tarato, dopo dissec-
lcinazione.
ie verificare mediante l'analisi chimica
natura del deposito; se la sostanza è uni-
nerale o anche organica, e in questo caso
azoto; si vedrà se il deposito è costi-
ialmente da argilla o da sali calcari, ecc.
ra esperienza simile si raccoglie il depo-
icchiere conico, si lascia in riposo, poi si
na goccia di questo residuo si esamina
pio; si vedrà se vi sono degli esseri or-
izopodi, infusori, alghe, rotiferi, ecc.).

I.

sici ed organolettici delle acque.

aggi hanno molta importanza; in certi
per escludere la potabilità di un'acqua.
rmanentemente torbidiccia, od odorosa, o
, non sarà mai una buona acqua potabile.
peratura. — Si determina con un buon
diviso in $^1/_{10}$ di grado. Si può fare la
ttamente dopo 5 minuti di immersione
la esaminare; meglio adoperare un sen-
metro a *maximum*, difeso da un invo-
gno perforato; così si può determinare
emperatura tenendo tutta la scala termo-
nersa nell'acqua, e occorrendo anche a
dità.
nche immergere nell'acqua un gran vaso
a il termometro; quando il vaso è pieno
r lungo tempo nell'acqua, poi si ritira
legge la temperatura. Se l'acqua scola
la si riceve in un grande imbuto di vetro
minuisce l'orifizio in modo che esca tanta
nto ne arriva e l'imbuto resti pieno; si
termometro nel mezzo della massa di
riempie l'imbuto e si osserva la tempe-

na acqua e a composizione costante, deve
orgente una temperatura costante, o va-
li pochi decimi di grado. Una tempera-
(sopra 15°) facilita la decomposizione
organiche.
notare la data dell'osservazione e la tem-
ll'aria ambiente. Le osservazioni devono
liverse stagioni per vedere se vi è costanza
tura.

2) *Peso specifico.* — Se occorre determinare il peso specifico bisogna determinarlo col metodo del picnometro e con molta esattezza a 15°, essendo assai lieve il peso specifico di un'acqua potabile. L'uso di un areometro non è da raccomandarsi.

Wanklyn adopera una boccia della capacità di un litro, munita di termometro, e una bilancia a larghi piatti della portata di 1 chilogr. Ma una boccia di 100 cm³ con una buona bilancia sensibile a $^1/_{10}$ di milligramma serve pure benissimo. La forma del

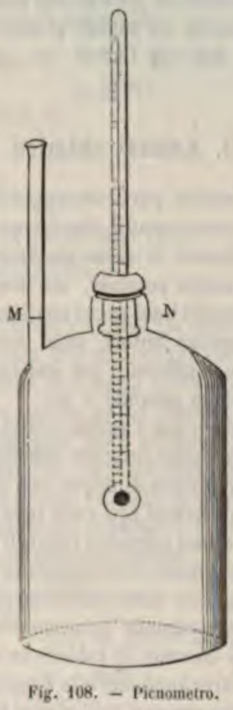


Fig. 108. — Picnometro.

picnometro rappresentato dalla figura 108 è molto comoda. Riempita la boccia con l'acqua e messo a posto il termometro, si toglierà con un poco di carta bibula l'eccessivo d'acqua sino al segno M.

3) *Colore. Limpidezza.* — Se ne verifica la limpidezza ed il colore osservando l'acqua entro un tubo di vetro lungo 70-80 cm. e largo 3-5 cm. e chiuso ad un estremo. Oppure entro un alto bicchiere cilindrico di cristallo. Si osservi sempre su fondo bianco. La buon'acqua deve essere perfettamente incolora e limpida. Le materie organiche possono impartire all'acqua un colore giallognolo oppure verde giallastro che tende al bruno. Secondo Tidy si può dal colore dedurre, non solamente se l'acqua è inquinata con materie organiche vegetali od animali e il grado di scomposizione di esse, ma anche la loro quantità. Anche se non si accetta in tutto le conclusioni del Tidy, è certo che una buona acqua potabile deve essere incolora. Una colorazione, anche lieve, gialla o brunastra o verde-giallastra la rende più che so-

spetta. Le acque del sottosuolo di Roma, che hanno una leggera colorazione giallognola, contengono più di gr. 0,1 di sostanze organiche in 100,000 grammi (Marino-Zuco).

4) *Odore.* — Si dibatte l'acqua, meglio se scaldata, a 40°-50°, entro un matraccio di circa $^1/_2$ litro, riempito per metà; non deve manifestarsi nessun odore.

5) *Sapore.* — Una buona acqua deve avere sapore gradevole. L'acqua distillata è insipida. L'acqua invece che contiene un poco di sali minerali, di CO^2 e di altri gas sciolti ha sapore gradevole. Un'acqua molto ricca di sali (di $CaSO^4$, ecc.) è *pesante* allo stomaco.

II. Analisi chimica.

Non descriveremo particolareggiatamente tutti i metodi più o meno esatti che furono proposti per riconoscere e dosare le varie sostanze che possono trovarsi in un'acqua potabile, ma descriveremo coi necessari particolari quei saggi analitici che, secondo noi ed i più reputati autori, sono riconosciuti i migliori e che sono sufficienti per stabilire se un'acqua è una buona acqua potabile o no.

Inutile avvertire che l'analisi esatta e completa di un'acqua è operazione lunga e difficile.

Chi vuol fare analisi di acque con sicurezza e coscienza deve prepararsi con cura tutti i reattivi ed i liquidi titolati e non seguire i consigli di alcuni trattatisti di igiene i quali raccomandano l'acquisto dei liquidi titolati presso varie fabbriche di prodotti chimici! E qui si potrebbe giustamente ripetere ciò che dice Gorup-Besanez di coloro che intraprendono analisi quantitative applicate alla Zoochimica: « senza una profonda conoscenza dell'analisi chimica qualitativa e quantitativa, acquistata con un lungo esercizio, sotto una buona guida, in un laboratorio di Chimica, sarà meglio che non se ne occupino ».

Alla fine di questo articolo si troveranno accennate le opere che utilmente possono essere consultate per l'analisi dell'acqua potabile.

A) Saggi qualitativi.

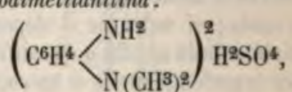
Ricordiamo solamente i principali saggi che possono servire a giudicare della potabilità di un'acqua.

1) *Reazione chimica.* — Si dovrà esaminare quale è la reazione dell'acqua con carta di tornasole molto sensibile. Sarà anche bene concentrare l'acqua in *cassula di platino* e poi verificare se anche così concentrata ha reazione neutra o alcalina. Se l'acqua ha reazione alcalina questa è dovuta ai carbonati alcalini di sodio e di potassio.

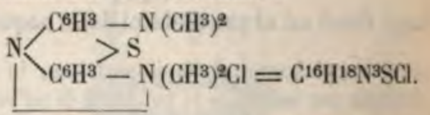
2) *Ricerca dell'acido solfidrico.* — Quando dall'esame dell'odore, colore, ecc., si avesse qualche dubbio sulla possibile esistenza di traccie di *acido solfidrico*, questo si ricerca nel modo seguente. Si agita circa $^1/_2$-1 litro di acqua entro matraccio. Non devesi manifestare nessun odore. Sospendendo nel matraccio una carta bagnata con acetato di piombo, non deve imbrunire.

Si può anche aggiungere al liquido una soluzione di acetato di piombo nella potassa caustica (1).

Ad un litro d'acqua si aggiungono 20 cm³ di HCl concentrato ed una piccolissima quantità di *solfato di paramidodimetilanilina:*



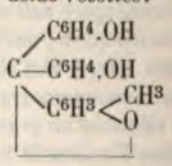
poi due o tre goccie di soluzione diluita di cloruro ferrico. Dopo alcuni minuti, se l'acqua conteneva traccia di acido solfidrico, osservasi colorazione azzurra più o meno intensa (Em. Fischer). Il massimo di intensità è dopo $^1/_2$ a 1 ora. La materia colorante prodottasi è il *bleu di metilene:*



3) *Anidride carbonica e bicarbonati.* — Si riconosce il CO^2 ed i bicarbonati coll'acqua di calce. Si aggiunge acqua di calce all'acqua contenuta entro vaso cilindrico e chiuso. Il vaso deve essere pieno. Dopo alcuni istanti si deposita il carbonato di calcio.

Aggiungendo della tintura alcolica di campeggio all'acqua contenente *bicarbonati* si colora in violetto.

Per distinguere se un'acqua contiene oltre ai bicarbonati anche dell'acido carbonico libero si può fare il seguente *saggio di Pettenkofer*. Si fa una soluzione alcolica di *acido rosolico:*



con 0,1 p. di acido rosolico e 50 p. di alcol a 80% e si tratta con poca acqua di barite sino a che si abbia una colorazione rosea distinta. Versando un poco di questa soluzione ($^1/_2$ cm³) rossa in un'acqua (50 cm³) contenente CO^2 libera l'acqua diventa incolora o giallognola, mentre, se contiene bicarbonati solamente, il colore rimane roseo.

L'acqua di barite si prepara con 25 gr. di idrato di bario: $Ba(OH)^2 + 8H^2O$ in 1 litro di acqua.

4) *Ricerca dell'ossigeno sciolto.* — Si riconosce

(1) Il reattivo si prepara sciogliendo p. 1 di acetato di piombo in p. 10 di acqua e aggiungendo a poco a poco potassa caustica sino a ridisoluzione del precipitato.

l'acqua contiene gas ossigeno sciolto riempiendone cilindro di circa 50-100 cm³ (fig. 109), poi, agungendo alcuni cristallini di solfato ferroso, o glio, di solfato ferroso-ammonico purissimo e chiundo con tappo il vaso in modo che non vi resti atro dell'aria. L'acqua distillata non si colora, cqua poco ossigenata si colora in giallastro, quella n aerata si colora in giallo rossastro e dopo 1-2 è torbida pel sale basico ferrico che si produce e un deposito ocraceo.

5) I *cloruri* si riconoscono acidulando l'acqua n acido nitrico e trattandola con nitrato d'argento.

6) *Solfati*. — Si acidula l'acqua con poche goccie di HCl, poi si aggiunge cloruro di bario.

7) *Nitriti*. — Si riconosce l'*acido nitroso* od i *nitriti* aggiungendo a 50-100 cm³ di acqua alcune goccie di acido solforico diluito, poi una soluzione di acido solfanilico: $NH^2.C^6H^4.SO^3H$ ed una o due goccie di soluzione di solfato o di cloridrato di αnaftilamina. Se vi è acido nitroso osservasi un bel color roseo od anche un bel rosso marcato. La colorazione è dovuta alla formazione dell'acido solfoazobenzennaftilamina (Griess) (1).

La reazione è la seguente:

$$\underbrace{C^6H^4\langle^{SO^3H}_{NH^2}}_{\text{Acido solfanilico}} + HNO^2 + HCl = C^6H^4\langle^{SO^3H}_{N=N.Cl} + 2H^2O$$

$$C^6H^4\langle^{SO^3H}_{N=N.Cl} + C^{10}H^7.NH^2 = \underbrace{C^6H^4\langle^{SO^3H}_{N=N.C^{10}H^6.NH^2.HCl.}}_{\text{Solfoazobenzenaftilamina}}$$

In questo modo si svela $^1/_{1.000.000.000}$ di azoto allo ato di acido nitroso. È sempre utile in questa, come in altre reazioni, di fare una prova di confronto con acqua distillata purissima.

Fig. 109. - Cilindro per la ricerca dell'acido nitroso, ossigeno, ecc.

Per circa 100 cm³ d'acqua si impiegherà 1 cm³ di soluzione di acido solfanilico, 1 cm³ di acido solforico diluito e 1 cm³ di soluzione incolora di αnaftilamina.

La soluzione di acido solfanilico o acido paramidobenzensolfonico:

$$C^6H^4\langle^{NH^2}_{SO^3H} + 2H^2O$$

si prepara sciogliendo 4 gr. di acido puro in 800 cm³ d'acqua calda e dopo raffreddamento diluendo fino a 1000 cm³. La soluzione deve essere incolora e se non lo è si scolori col carbone animale.

La soluzione del solfato di αnaftilamina:

$$(C^{10}H^7.NH^2)^2.H^2SO^4$$

si prepara sciogliendo 1 gr. di αnaftilamina pura, fusibile a 50°, in acqua bollente e aggiungendo la più piccola quantità possibile di acido solforico, lasciando raffreddare e diluendo a 1 litro. La soluzione dev'essere incolora e se non la è si decolori col carbone.

Un altro buon metodo di Griess consiste nell'acidulare l'acqua, messa entro cilindro, con acido cloridrico e aggiungere poca soluzione di cloridrato di metafenilendiamina. Si avrà una colorazione più o meno gialla o bruna, secondo la quantità dei nitriti. La materia colorante prodotta è il *bruno Bismark* o *cloridrato di triamidozobenzene:*

$$C^6H^4\langle^{NH^2}_{NH^2} + HNO^2 + HCl =$$

$$= C^6H^4\langle^{NH^2}_{N=N.Cl} + 2H^2O$$

$$C^6H^4\langle^{NH^2}_{N=N.Cl} + C^6H^4\langle^{NH^2}_{NH^2} =$$

$$= C^6H^4\langle^{NH^2}_{N=N.C^6H^3(NH^2)^2.HCl.}$$

Oppure si acidulano 100 cm³ di acqua con acido solforico, diluito, poi si aggiunge una soluzione diluita di joduro potassico (o meglio di zinco) amidato. Si avrà colorazione azzurra.

8) *Acido nitrico*. — Si trattano con l'acqua sospetta alcuni cristalli di brucina, poi s'aggiunge acido solforico puro e concentrato in quantità eguale a quella dell'acqua adoperata. I cristalli di brucina si

(1) Griess Pietro, nato nel 1829 in Kirchhosbach e morto nel 1888. Conosciuto specialmente per la scoperta e lo studio dei diazo e diazoamidocomposti. Il grande gruppo delle materie coloranti azoiche devesi a Griess.

colorano in rosso se vi sono traccie di acido nitrico ed anche il liquido è roseo se vi ha un po' più di acido nitrico. Meglio evaporare entro cassulina di porcellana 2-5 cm³ di acqua sin quasi a secco aggiungere al residuo alcune goccie di soluzione satura di brucina (o alcuni cristallini), poi trattare con poche goccie di acido solforico purissimo.

Si può anche trattare 1 cm³ di acqua con un cristallino di difenilamina entro cassula di porcellana, poi mescolare rapidamente con cm³ 0,5 di acido solforico concentrato; si avrà una colorazione azzurra.

G. Looff (1891) per la ricerca dei nitrati raccomanda il salicilato di sodio e l'acido solforico. In circa 5 cm³ d'acqua si sciolgono 2 cgr. di salicilato di sodio, poi a poco a poco e versandolo lungo la parete del vaso, 10 cm³ di acido solforico puro. Si avrà colorazione dal rosso al giallo secondo la quantità di acido nitrico. Spesso è bene concentrare prima l'acqua.

Operando con soluzioni titolate di KNO^3 si potrà dosare calorimetricamente l'acido nitrico contenuto nelle acque.

9) *Ricerca dell'ammoniaca.* — A 100-150 cm³ di acqua messa in un alto cilindro di vetro incoloro si aggiungono 1 cm³ di soda caustica al 50 % (1) e 2 cm³ di carbonato sodico (2).

Si lascia deporre il precipitato, costituito principalmente dai carbonati terrosi e da ossido di ferro, si decanta il liquido limpido in un altro cilindro alto e stretto e vi si aggiunge 1 cm³ di reattivo di Nessler (3) e chiuso il vaso con tappo si lascia a sè qualche tempo. Se dopo un certo tempo si osserva una colorazione gialla più o meno intensa vuol dire che vi ha ammoniaca.

È bene fare una prova di confronto operando nello stesso modo con acqua distillata.

La reazione fra l'ammoniaca e il reattivo di Nessler ha luogo come segue, formandosi un *ossijoduro di mercurammonio:*

$$\underbrace{[4(HgJ^2 + KJ) + 2NH^3]}_{\text{Reattivo di Nessler}} + 6KOH =$$

$$= 2(HgJ.NH^2 + HgO) + 10KJ + 4H^2O.$$

10) *Ricerca dell'acido fosforico (fosfati).* — La ricerca dei fosfati si deve eseguire su 200 cm³ o anche 300 cm³ o più. Si acidula l'acqua con acido nitrico e si evapora in cassula di porcellana; il residuo secco deve essere scaldato un poco sopra 100° per rendere insolubile la silice, poi si tratta con acqua acidulata con acido nitrico e si filtra. Il filtrato trattato col *reattivo molibdico* darà il noto precipitato giallo di fosfomolibdato di ammonio; se la quantità di fosfati è piccolissima si avrà solamente colorazione gialla.

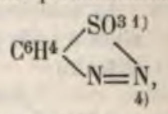
Il saggio qualitativo col molibdato fatto direttamente sull'acqua come è indicato da alcuni non è sufficientemente sensibile e può lasciare sfuggire una quantità di acido fosforico superiore anche a mgr. 0,5 per litro.

11) *Materie organiche.* — Si riconoscono le materie organiche nei modi seguenti:

a) Evaporando l'acqua (circa 200 cm³) a secco e scaldando il residuo. Se si osserva imbrunimento od annerimento è indizio di materie organiche.

b) Si scaldano 100-200 cm³ di acqua a 70°-80° con 1-2 cm³ di acido solforico, poi s'aggiunge 1 cm³ di soluzione diluitissima di permanganato potassico (0,31 in 1000); se vi ha decolorazione è indizio di materia organica.

c) 100 cm³ di acqua resa previamente alcalina con poche goccie di potassa si trattano con poche goccie di soluzione di acido paradiazobenzenesolforico:



si colorirà in giallo o in bruno, per la presenza di materie organiche (Griess, 1889).

12) *Ricerca del calcio, magnesio, sali alcalini, ecc.*

---

(1) La soluzione di soda si prepara con p. 1 di soda caustica (dal sodio) in p. 1 o in p. 2 di acqua, deve essere stata scaldata poi lasciata raffreddare e conservata in vasi ben chiusi; non deve reagire col reattivo di Nessler.

(2) La soluzione di carbonato di sodio che può occorrere nell'analisi delle acque si prepara con p. 1 di carbonato sodico cristallizzato in p. 2 di acqua distillata; si fa bollire sino a ridurre il volume a $^2/_3$ poi si riduce al volume primitivo con acqua distillata e si conserva in vaso ben chiuso e in luogo privo di vapori ammoniacali. Questo liquido non deve colorarsi col reattivo di Nessler.

(3) *Reattivo di Nessler.* — Si scaldano all'ebollizione, e agitando gr. 3,5 di joduro potassico e gr. 1,3 di bicloruro di mercurio in 80 cm³ di acqua. Quando si ha una soluzione limpida vi si aggiunge a goccia a goccia una soluzione satura a freddo di bicloruro di mercurio sino a che comincia a formarsi un precipitato permanente; si aggiungono allora gr. 16 di potassa caustica oppure gr. 12 di soda caustica e si diluisce con acqua sino a 100 cm³ e si lascia depositare. Il liquido limpido ha una lieve tinta giallognola. Va conservato in vaso a tappo paraffinato e con piccola pipetta. 2 cm³ di reattivo così preparato versati in 50 cm³ di acqua contenente mg. 0,05 di ammoniaca deve produrre subito una colorazione bruno-gialla.

La Memoria di Nessler: « *Modo di comportarsi del joduro mercurico coll'ammoniaca e una nuova reazione dell'ammoniaca*, di Julius Nessler, Inaug. Dissert. Freiburg a. Breisgau 1856 » trovasi in *Archiv der Pharm.*, 1857 (2ª serie), t. 90, pag. 172.

— Per cercare la *calce* si tratta l'acqua con acido cloridrico (per decomporre i carbonati), poi si alcalinizza con ammoniaca (si forma cloruro di ammonio che impedisce la precipitazione della magnesia) e si aggiunge ossalato di ammonio; un precipitato bianco insolubile nell'acido acetico (*ossalato di calcio*) dimostra la presenza del *calcio*. Raccolto il precipitato di ossalato di calcio, si tratta il liquido filtrato con fosfato sodico; si avrà così il *fosfato ammonico-magnesico* bianco, cristallino, e con ciò si dimostra la presenza del *magnesio*.

In generale per la ricerca del calcio, magnesio, allumina, ferro, silice, fosfati, ecc., è bene evaporare molti litri di acqua (5-10 litri secondo la quantità di residuo che lascia) in cassula di platino prima a fuoco diretto e moderatamente senza far bollire, poi a b. m. sino a secco.

Si ha così un *residuo* che si analizza colle regole dell'analisi in generale. Questo residuo si tratta con acqua nella quale potrà sciogliersi quasi tutto o in parte. La porzione solubile, che generalmente ha reazione alcalina pei carbonati alcalini, si riduce a secco ed il residuo secco si esaurisce con alcol concentratissimo; evaporata la soluzione alcolica a secco si scioglie il residuo se vi è, nell'acqua e nella soluzione si cerca il *jodo* ed il *litio*. In ciò che non ha sciolto l'alcol si cercano i carbonati alcalini, ecc.

Il residuo dell'evaporazione dell'acqua che non si è sciolto nell'acqua si tratta con acido cloridrico, si evapora a secco, si riprende con acqua acidulata di acido cloridrico e si filtra. Sul filtro si ha la *silice*. La soluzione cloridrica si tratta con ammoniaca la quale darà un precipitato in cui si cercherà il *ferro*, l'*alluminio* e i *fosfati*; nel filtrato ammoniacale si cercano i metalli alcalino-terrosi col carbonato di ammonio.

13) *Metalli pesanti*. — Si cerchi il ferro nel residuo solido ottenuto evaporando 100-200 cm³ di acqua. Per cercare il piombo, rame, ecc., si evapora 1 litro di acqua a 100 cm³, si mette entro cilindro, si acidula con acido cloridrico e vi si fa passare una corrente di gas acido solfidrico.

Non deve aversi colorazione.

B) Saggi quantitativi.

Determinazione del residuo solido. — Entro cassula di platino tarata si evapora l'acqua (circa 250-500 cm³ a b. m.) aggiungendo l'acqua poco per volta. Si deve tenere riparata la cassula con un imbuto per impedire che qualche materia estranea cada in essa. Il residuo si mantiene alcune ore a 100°-110° entro stufa sino a peso costante, cioè sino a che le pesate non variano di più che di 0,0005 o al più 0,001. Poi si scalda di nuovo sino a 180° mantenendo questa temperatura sino a peso costante. L'evaporazione si può eseguire anche entro crogiuolo di platino; è molto più lenta ma è anche più esatta perchè si può pesare il crogiuolo col suo coperchio e perchè il residuo rimane accumulato su più piccola superficie.

L'evaporazione si può fare più rapidamente a bagno d'aria posando il crogiuolo o la cassula, riempiti per metà, sopra anello d'amianto entro una cassula di ferro alquanto profonda; si scalda direttamente e l'evaporazione è rapida benchè l'acqua non entri mai in ebollizione (Mauro, Nasini e Piccini).

Terminate le pesate si può scaldare il residuo sino al rosso nascente per vedere se ha luogo imbrunimento o annerimento della massa, indizio della presenza di sostanze organiche, e se si svolga qualche odore che possa servire per avere qualche indizio sulla presenza di esse. Calcinando il residuo, se vi è sostanza organica, si osserva imbianchimento poi abbruciamento del carbone con scintille; il che avviene più facilmente per carbone residuo di sostanze vegetali.

Il residuo ottenuto al rosso nascente o rosso scuro deve essere bagnato con soluzione di carbonato di ammonio, poi di nuovo disseccato sino a peso costante; si avrà così per differenza il peso delle *sostanze volatili*.

Per l'evaporazione di molta acqua, e per evitare l'introduzione di sostanze estranee può servire, secondo alcuni, la disposizione adottata da Mallet (fig. 110) che consiste nell'evaporare l'acqua entro un vaso munito di imbuto a chiavetta *d* per introdurre l'acqua e di un tubo *e* che conduce il vapore in un serpentino raffreddato *f* e poi in una boccia *h*; pel tubo *i* si può diminuire la pressione nell'apparecchio e così facilitare la distillazione.

La concentrazione dell'acqua in vasi di vetro non si deve fare perchè l'acqua scioglie una parte dei componenti del vetro.

In certi casi può essere utile conoscere la parte solubile e la parte insolubile del residuo solido totale (Wanklyn). A questo scopo si tratta questo residuo con acqua e si raccoglie in filtrino tarato il residuo insolubile che si lava con acqua. La soluzione evaporata, e disseccato il residuo a 180°, dà la quantità di residuo solubile, la quale sottratta dalla quantità di residuo totale a 180° dà il residuo insolubile. Il residuo insolubile può contenere silice, carbonato di calcio, traccie di allumina o di fosfato di alluminio, traccie di fosfato di calcio o di perossido di ferro.

Il residuo solubile contiene generalmente i sali alcalini, sali di magnesio e solfato di calcio. Se questo abbonda potrà trovarsi anche nel residuo insolubile, a meno che non si impieghi molta acqua per lavare.

Determinazione dei gas sciolti nell'acqua e specialmente dell'ossigeno. — I soli gas che si trovano nelle acque potabili sono l'anidride carbo-

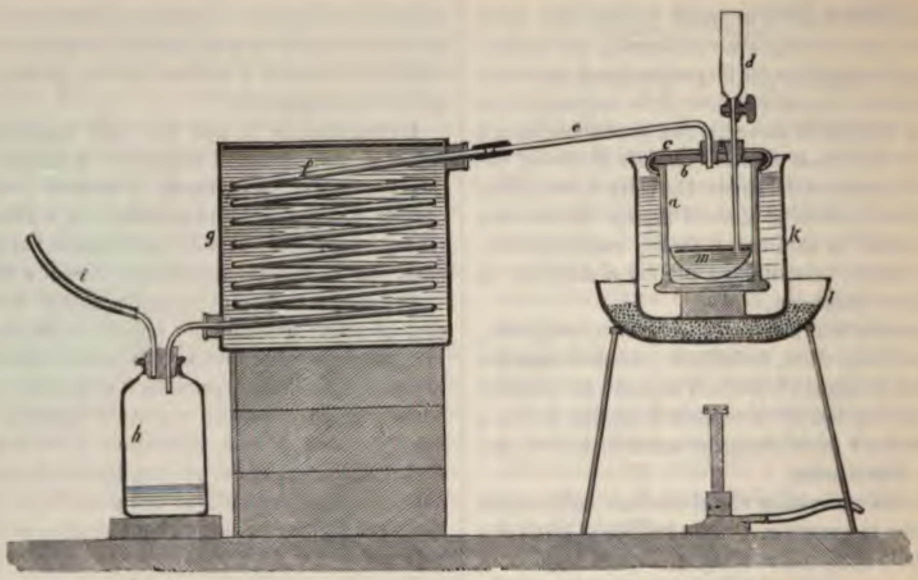


Fig. 110. — Apparecchio di Mallet per evaporare l'acqua.

nica, l'azoto (mescolato all'argon) e l'ossigeno; del primo sarà detto nel successivo capitolo. In acque molto inquinate vi può avere dell'acido solfidrico. Per dosare l'ossigeno e l'azoto sciolti nelle acque si hanno vari metodi, il migliore dei quali è il metodo gazometrico, che consiste nello scacciare i gas dall'acqua per l'azione del calore, assorbire l'anidride carbonica, misurare il volume del gas rimanente, poi dosare l'ossigeno e per differenza l'azoto; volendo, si può dosare prima l'anidride carbonica assorbendola con potassa e seguendo tutte le regole richieste dalla gazometria.

1 litro di acqua pura, alla temperatura di 12° e pressione di circa 760 mm., scioglie cm^3 19,6 di aria, calcolata a 0° e 760 mm.; di cui cm^3 6,6 di ossigeno e 13 cm^3 di azoto (Preusse e Tiemann). Come si vede si scioglie più ossigeno che azoto: su 100 p. di aria sciolta si contengono 33,8 di O e 66,2 di N.

1 litro d'acqua potabile del Sangone nella conduttura di Torino contiene (B. Porro):

Gas	cm^3	26

di cui:

CO^2	cm^3	2,6
N	»	16,6
O	»	6,8

La quantità di ossigeno nell'acqua può variare molto; Miller trovò in 1 litro dell'acqua del Tamigi a Woolwich cm^3 63,05 di gas, contenenti:

CO^2	cm^3	48,3
N	»	14,5
O	»	0,25

e quella di Kingston cm^3 52,7, di cui:

CO^2	cm^3	30,3
N	»	15,0
O	»	7,4

Il metodo gazometrico si può mettere in pratica con apparecchi diversi.

L'apparecchio di Frankland (1) è rappresentato dalla figura 111. Conosciuta la capacità del vaso A si riempie con l'acqua da esaminare sino alla metà del

(1) Frankland Edward, celebre chimico inglese, nato nel 1825 a Churhtown, professore di Chimica nella Great Brit. Royal Institution e nel Roy.-School of Mines, allievo di Liebig, Bunsen e Kolbe.

Debbonsi al Frankland le prime e più importanti ricerche sui composti organo-metallici e le nozioni sulla valenza degli elementi, un metodo generale di sintesi degli acidi della serie lattica, ricerche importanti sui gas, sulla combustione, ecc. Nel 1877 pubblicò un grosso volume contenente: *Exper. researches in pure, applied a. physical chemistry.* Riguardo l'acqua potabile pubblicò: *Water supply of London* (*Journ. of Chem. Soc.*, 1865); *On analysis of potable waters* (con H. Armstrong) (*ivi*, 1868); *Apparato per determinazione dei gas nelle acque* (*ivi*, 1868); *Some points in the analysis of potable waters* (*ivi*, 1876); *Action of air upon peaty water* (1879); *Spont. oxidation of organ. matter in water* (1879); *Proposed water-supply for London* (*Great. Brit. Roy. Inst. Proced.*, 1869); *On rives pollution; Analysis of simples of sea-water* (*London Roy. Soc. Proced.*). L'opuscolo: *Water analysis*, di 139 pagine, fu pubblicato nel 1880. Con sir W. Denison e J. Morton pubblicò nel 1870-74: *Reports on the condition of the rivers and water supply of Great Britain.*

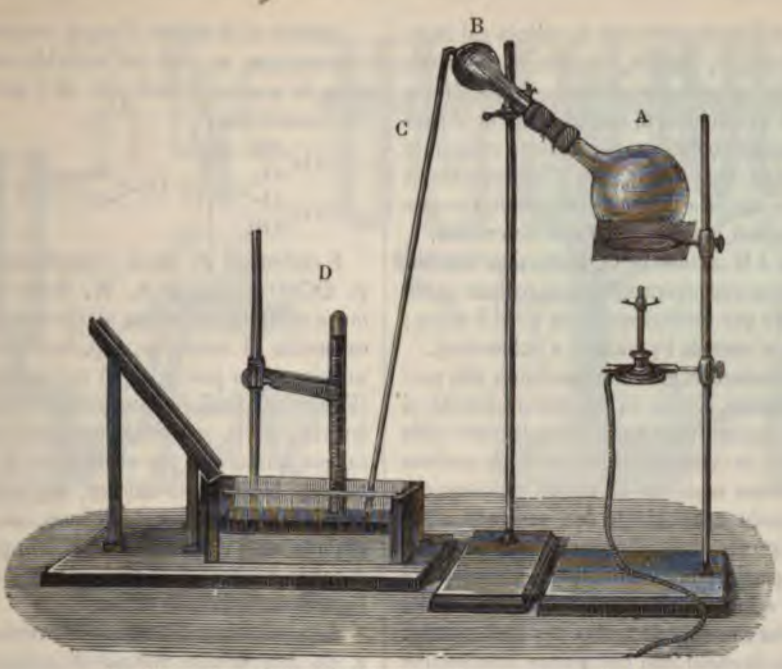


Fig. 111. — Apparecchio di Frankland per determinare i gas nelle acque.

vaso B; mediante pinzetta si chiude la comunicazione fra A e B. Si fa bollire l'acqua in B per scacciare tutta l'aria da B e dal tubo C che pesca nel mercurio e dopo raffreddamento si osserva se il mercurio si innalza nel tubo barometrico C sino all'altezza indicata da un barometro. Anche dopo molto tempo l'apparecchio deve tenere il vuoto. Ciò fatto si stabilisce la comunicazione fra A e B e si fa bollire l'acqua di A, l'aria si raccoglie in B, allora si fa bollire anche l'acqua in B e si spinge così l'aria nella campanella D graduata in $\frac{cm^3}{10}$. Colle solite norme si misura esattamente il volume del gas e si ha così il volume totale dei gas sciolti, poi mediante la soluzione di potassa si assorbe prima il CO^2 e poi coll'acido pirogallico l'ossigeno.

Anche Wanklyn trova buono questo metodo.

Per questo dosamento può servire bene anche l'apparecchio di Schloesing che si adopera specialmente pel dosamento dell'anidride carbonica totale (V. più avanti).

Molto comodo è l'apparecchio seguente che noi da anni adoperiamo nel nostro laboratorio: è costituito da un pallone A (fig. 112) di capacità nota, un tubo capillare B e un azotometro Schiff C con chiusura a mercurio e riempito di soluzione diluita di potassa caustica (al 5 %) e calda, previamente bollita. Bisogna naturalmente che il tubo B non sporga nell'interno del tappo in A per impedire che vi resti dell'aria. Riempito esattamente A con l'acqua da esaminare in modo che non si rimescoli coll'aria ambiente (ad esempio come la boccia della figura 106, pag. 140) si fa bollire. L'aria si raccoglie in C, e l'anidride carbonica viene assorbita dalla potassa. Bisogna continuare l'ebullizione sino a quando sia quasi bollente

Fig. 112. — Apparecchio per determinare i gas nelle acque.

anche l'acqua in C. Si lascia raffreddare, e si misura il gas che è costituito solamente di ossigeno e azoto, come di solito. Se l'acqua è molto povera di gas è bene adoperare un pallone della capacità superiore a 1 litro. Si debbono fare più determinazioni concordanti e prendere la media.

Se il tubo dell'azotometro che fa valvola col mercurio è biforcato, e, meglio, munito di un rubinetto a tre vie, si può far entrare, prima di far bollire l'acqua da esaminare, una corrente di vapore e portare quasi all'ebollizione la soluzione contenuta nell'azotometro; così modificato l'apparecchio è più esatto ed è simile a quello di Reichardt-Preusse e Tiemann che noi qui non possiamo descrivere.

Buono pure è il metodo di O. Petterson. Gautier fa entrare l'acqua per aspirazione in un pallone in cui fu fatto il vuoto per ebollizione di un poco d'acqua; analogamente ai metodi Frankland e Schloesing.

Alcuni attribuiscono grande importanza alla presenza dell'ossigeno sciolto in un'acqua, perchè si credeva che questo gas fosse in relazione colla contaminazione in materia organica e si credeva che quanto meno ossigeno le acque contenessero tanto più fossero contaminate con sostanze organiche. Pare invece oggi dimostrato che vi siano buone acque potabili non contaminate e contenenti poco ossigeno sciolto, e viceversa delle acque molto contaminate che contengono molto ossigeno sciolto. Ad ogni modo in molti casi può essere interessante fare questa determinazione, ed oltre al metodo gazometrico serve a questo scopo il metodo di Mohr (1). In una boccia di poco più di 1 litro si introducono mediante sifone 1000 cm³ di acqua e lo spazio che rimane vuoto si riempie con anidride carbonica facendo in modo che il tubo adduttore sia vicino al pelo dell'acqua e non sia immerso in essa. Si aggiunge allora 1 grammo di solfato ferroso-ammonico purissimo, solido, poi si rende alcalino il liquido con ammoniaca, e per breve tempo si fa passare una rapida corrente di anidride carbonica. Chiusa la boccia con tappo di gomma in modo che non entri aria, s'immerge nell'acqua che ha la temperatura ambiente e di quando in quando si agita. Dopo 2 ore tutto l'ossigeno sciolto si è combinato coll'idrato ferroso. Dopo 2 ore si acidula il liquido con acido solforico diluito tanto da sciogliere il precipitato formatosi e si dosa colla soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato l'eccesso di sale ferroso. Si hanno in generale numeri un po' più bassi che col metodo gazometrico.

Alcuni raccomandano anche il metodo di L. W. Winkler col cloruro manganoso e joduro potassico.

Dosamento dell'anidride carbonica. — L'anidride carbonica può esistere nelle acque allo stato di carbonato neutro: $CaCO^3$ o di bicarbonato: $CaH^2(CO^3)^2$ od anche di anidride carbonica libera: CO^2. L'anidride allo stato di bicarbonato si dice *semi-combinata*.

Quando si fa bollire l'acqua contenente bicarbonato calcare la metà dell'anidride carbonica contenuta in questo si sviluppa ed è perciò che dicesi *semi-combinata:*

$$\begin{matrix} CO<^{OH}_{O} \\ CO<^{O}_{OH} \end{matrix}>Ca = CO<^{O}_{O}>Ca + CO^2 + H^2O.$$

Il carbonato di calcio cristallizzato è solubile in p. 28500 di acqua (A. W. Hofmann, Weltzien); meno solubile nell'acqua alcalina per ammoniaca e carbonato di ammonio, 1 p. in 65000 p., e questa soluzione non precipita più coll'ossalato di ammonio (Fresenius). I sali di sodio, potassio, calcio e magnesio favoriscono la solubilità del carbonato calcare. Si capisce quindi che per ebollizione di un'acqua contenente bicarbonato calcare, non tutto il carbonato di calcio precipita per ebollizione, ma tutto l'CO^2 che era allo stato di bicarbonato si sviluppa. Col cloruro di calcio ammoniacale però precipita completamente tutto il carbonato di calcio.

Determinazione dell'anidride carbonica totale. — A un determinato volume di acqua, circa 1 litro, raccolta con cura per non lasciar sfuggire i gas, si aggiunge (sul posto stesso ove si è raccolta l'acqua) 5-10 cm³ di soluzione concentrata di cloruro di calcio ammoniacale. Il reattivo deve essere stato preparato da alcuni giorni, perfettamente limpido e filtrato. In questo modo tutto il CO^2 resta precipitato allo stato di $CaCO^3$. Chiuso il vaso con buon tappo si porta in laboratorio e si scalda a b. m. evitando per quanto è possibile l'accesso del CO^2 dell'aria, il che può raggiungersi mediante un tappo munito di tubo affilato. Si filtra raccogliendo il precipitato con cura, lavandolo bene con acqua previamente bollita sino a quando le acque di lavaggio non sono più alcaline e non intorbidano più coll'ossalato ammonico. Il piccolo deposito che rimane sulle pareti del pallone si scioglie in acido cloridrico diluito, si precipita a caldo con carbonato di sodio, si riunisce il precipitato a quello che sta sul filtro e si lava completamente coll'acqua bollita. Nel carbonato di calcio raccolto si dosa il CO^2 mediante l'apparecchio rappresentato dalla figura 113.

Nel matraccio A della capacità di 150-300 cm³, chiuso con un tappo di gomma a due fori, si mette il precipitato di carbonato di calcio con un poco di acqua. Il tubo B contiene della calce sodata granulosa e la boccia C della soluzione di potassa caustica concentrata. Il tubo D contiene nella curvatura un poco di cloruro di calcio granuloso, E del

(1) Mohr C. Friedrich, nato nel 1806, morto nel 1879. Prima farmacista, poi professore nell'Università di Bonn. Perfezionò in molti punti l'analisi volumetrica e pubblicò un pregevole *Trattato di analisi chimica coi liquidi titolati*, di cui furono fatte diverse edizioni e traduzioni. Debbonsi al Mohr diverse ricerche di Chimica analitica, di Geologia, di Mineralogia, ecc., una *Guida per le ricerche tossicologiche*.

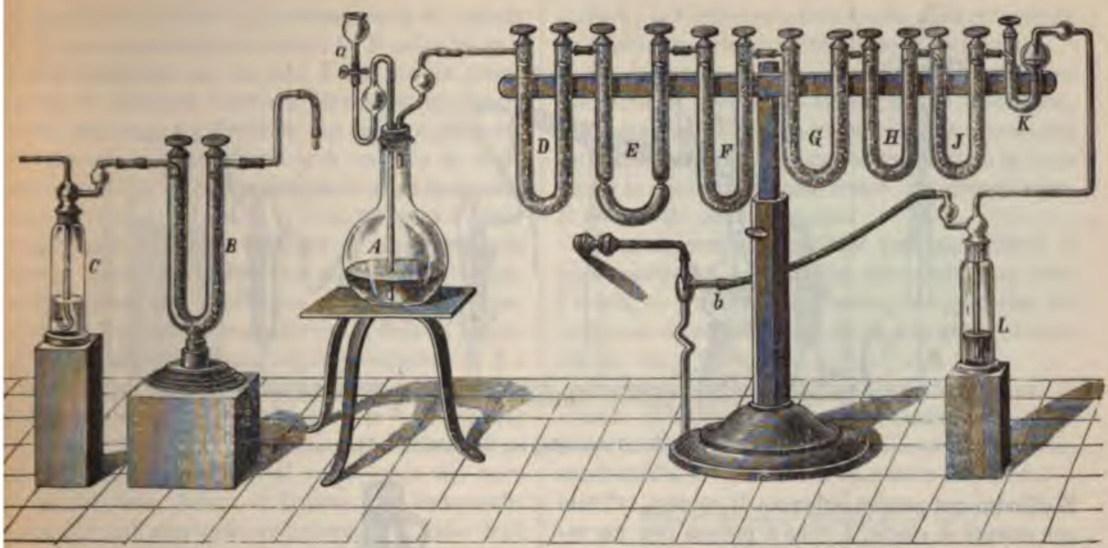


Fig. 113. — Apparecchio per determinare l'anidride carbonica.

cloruro di calcio granuloso, F della pomice imbevuta di solfato di rame (1), il tubo più piccolo M contiene del cloruro di calcio granuloso, gli altri due tubi piccoli H J contengono per $^5/_6$ della calce sodata in grossi grani (circa 20 grammi), e nella branca di destra il riempimento è terminato con cloruro di calcio; il tubo K contiene calce sodata nella branca destra e del cloruro di calcio dalla parte del tubo J. I tubi D E F G servono a depurare e disseccare l'anidride carbonica; i tubi H J colla calce sodata assorbono l'CO^2 e col cloruro di calcio impediscono che si svolgano traccie di vapor d'acqua se la calce sodata si scalda troppo assorbendo l'acido carbonico; il tubo K preserva il tubo J dal vapor d'acqua della boccia L che serve per vedere bene il funzionamento dell'apparecchio. I tubi H J devono essere accuratamente pesati e l'aumento di peso indica l'CO^2 assorbito. Questi tubi devono essere preparati con tutte le cure come quelli per l'analisi elementare. Una volta l'apparecchio ben montato può servire per molte analisi successive. Il cloruro di calcio di D va rinnovato. Così pure in ciascuna esperienza si rinnova H ed alcune volte anche J; ma ciò non è necessario se, come spesso nel caso delle acque potabili, la quantità di acido carbonico è piccola.

Messo in ordine l'apparecchio congiunto B con A senza *a* e pesati H J, si chiude la pinza *a* e colla pompa *b* si aspira l'aria. Si può vedere lasciando chiuso *a* senza B se l'apparecchio è a tenuta, dal fatto che aspirando l'aria nell'apparecchio chiuso, cessano a poco a poco le bolle. Allora staccato B si mette nell'imbuto *a* dell'acido cloridrico e aprendo la chiavetta *a* se ne lascia entrare un poco e si chiude. Si giudica l'andamento della reazione da L. Quando lo sviluppo è rallentato si fa entrare dell'altro acido da *a* e così si continua sino a reazione completa; con un poco di acqua si lava l'imbuto e si lascia entrare anche questa in A. Chiuso *a* si stacca l'imbuto e si congiunge il tubo B, poi si riapre *a* e aspirando colla pompa si fa passare una moderata e regolare corrente di aria, nel tempo stesso che si scalda quasi all'ebollizione il liquido in A. I tubi a calce sodata si scaldano ora che passa la maggior quantità di acido carbonico (prima stava sciolto nell'acqua). Quando questi tubi sono raffreddati si fa ancora passare l'aria per 10-15 minuti in modo che tutto l'CO^2 sia scacciato da A D E F G. Operando bene, in D non arriva che poca acqua. Non si ha più che cessare l'aspirazione e pesare i tubi H J, il cui aumento di peso dà la quantità di CO^2.

Per una seconda esperienza si vuota D e vi si rimette del cloruro di calcio, si rinnova la materia in H. Il contenuto di J non ha generalmente bisogno di essere cambiato, però è utile mettere questo tubo nel posto di H e questo, pieno di nuovo, metterlo nel posto di J (Fresenius).

Invece di precipitare prima l'acido carbonico col cloruro di calcio ammoniacale, si può dosare l'CO^2 totale in peso direttamente sull'acqua, coll'apparecchio seguente di Schloesing. La figura 114 rappresenta questo apparecchio. B è un pallone di circa 1 litro e mezzo, C refrigerante inclinato di Liebig,

(1) Per fissare eventualmente l'acido solfidrico e in questo caso delle traccie di acido cloridrico. Si prepara facendo bollire dei frammenti di pomice nella soluzione satura di malato di rame per scacciare tutta l'aria, poi si fa seccare sino a disidratazione del sale di rame.

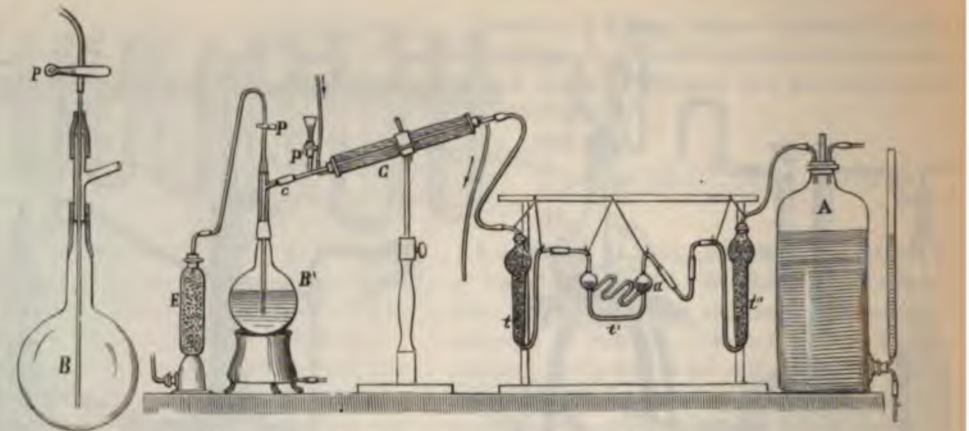


Fig. 114. — Apparecchio di Schloesing per determinare l'anidride carbonica.

E cilindro con pomice imbevuta di potassa, $t t''$ tubi con cloruro di calcio, t' tubo a potassa con un tubetto a contenente potassa solida, A aspiratore. Volendo dosare l'anidride carbonica in un liquido si procede come segue. Nel pallone B, separato dall'apparecchio, si fa bollire dell'acqua per scacciare completamente l'aria dopo aver chiusa la pinza p e lasciando uscire il vapore da C. Chiuso C con un otturatore si fa la tara del pallone, poi s'immerge il tubo di gomma del tubo affilato nel liquido da analizzare, aprendo la pinza p. Quando il pallone è pieno per $^2/_3$ si chiude p e si pesa di nuovo. Si congiunge il pallone con E, si apre a poco a poco p e si lascia a poco a poco riempire il pallone di aria privata d'anidride carbonica; tolto l'otturatore c si congiunge con C e mediante l'imbuto p', si introduce un acido forte, diluito con acqua, per decomporre i carbonati, poi si scalda all'ebollizione mantenendo, nell'apparecchio la pressione un po' diminuita mediante A. Si deve scaldare moderatamente, specialmente quando il liquido comincia a bollire. Il vapore d'acqua condensato in C ricade: non deve mai passare acqua nel tubo t. Verso la fine si apre p e si fa passare una corrente d'aria privata d'anidride carbonica. Quando sono passati circa 300 cm³ d'aria in 20 minuti, si termina l'operazione; si staccano i tubi t' e t'' e si ripesano. L'aumento di peso rappresenta l'anidride carbonica. Lo stesso apparecchio può servire per dosare l'anidride carbonica nelle materie solide.

Il pallone B può essere sostituito da una storta. Anche questo apparecchio può servire a determinare l'anidride carbonica nelle acque potabili.

L'anidride carbonica totale e gli altri gas possono essere esattamente determinati inoltre col metodo volumetrico Schloesing (1) che consiste nel fare il

Fig. 115. — Altro apparecchio di Schloesing per determinare l'anidride carbonica e gli altri gas.

vuoto in un apparecchio con una pompa a mercuri e col vapore di acqua, sviluppare l'acido carboni con un acido più energico, aspirare il gas in u campanella graduata e fare di nuovo il vuoto.

L'apparecchio (fig. 115) consta di un pallone o di una storta tubulata, di 200-300 cm³; la tub latura B è attraversata da un piccolo tubo che

(1) Grandeau, *Analyse des matières agricoles*, 1883, pag. 492, e *Suppl. Ann. all'Enciclopedia Chimica*, 1885, pag. 312.

del pallone e all'estremo porta un imbuto aperto con una pinza P. Il collo del pal- giunto con un tubo T che ha un centi- diametro interno e 40 cm^3 di lunghezza essere raffreddato con acqua e ghiaccio. ia coll'introdurre in A un poco di acido $^1/_{10}$, si adatta il tappo C e si fa funzio- mpa, poi subito si versa un poco d'acqua E e si apre la pinza; l'acqua entrando nanzi l'aria del tubo, ecc. Chiusa la pinza, odo che resti sopra *d* un poco d'acqua; l pallone (o la storta) e si fa bollire l'acqua; scaccia l'aria, l'acqua si condensa in T e l pallone. Quando l'estremo C del tubo T aldo, si toglie dal fuoco e si fa funzionare che estrae completamente l'aria e ciò si dopo 5 minuti al colpo secco del mer- cade. Allora si dispone una campanella col mercurio all'estremo del tubo della si introduce nel pallone, mediante l'im- 00 cm^3 di acqua da esaminare, lasciandone occia sopra *d*, si lava due volte con acqua con precauzione. Si scalda e il gas CO^2, all'aria sciolta, passa nella campanella e ire la pompa vi si raccoglie completamente. simo apparecchio così montato, si può in nuti fare un altro saggio. Acqua liquida panella non ne arriva o solamente delle uantità. Si misurano poi i gas con tutte izioni indicate dal Bunsen, assorbendo O^2 colla potassa, poi l'ossigeno col piro- tassico.

ione essenziale è che l'apparecchio sia a enuta d'aria.

inazione dell'anidride carbonica libera e binata. — Il metodo di Pettenkofer è stato to usato (1). A 200 cm^3 di acqua si ag- 25 cm^3 di soluzione di idrato di bario, ato con HCl $\frac{N}{10}$ (oppure con acido ossalico oi 2 cm^3 di soluzione molto concentrata o di calcio. Si capisce facilmente che la isce sul bicarbonato e sul CO^2 libera. carbonato neutro, mentre il carbonato on altera il titolo della barite. Lasciato iscuglio per 5-6 ore in vaso ben chiuso, con una pipetta 100 cm^3 del liquido per- e limpido sul quale con HCl $\frac{N}{10}$ si de- 'eccesso di barite; col calcolo si riporta il rovato a 227 cm^3 (che è il volume totale del e così si ha la quantità totale di barite in eccesso; per differenza si ha quella stata precipitata dall'anidride carbonica libera e semi-combinata.

Determinazione successiva dell'anidride carbonica libera e semi-combinata e totale. Metodo di Jalowetz. — Il seguente metodo permette di dosare mediante un solo apparecchio l'acido carbonico sotto le varie forme in cui si trova nello stesso campione d'acqua. È un metodo esatto e spiccio.

Se si determina l'anidride carbonica libera e semi-combinata direttamente per ebollizione dell'acqua, vi è una causa d'errore nel fatto che del carbonato di magnesio non se ne precipita per ebollizione che il 60 %.

Se invece si fa bollire l'acqua con una soluzione di cloruro di calcio, esente di carbonato, si sviluppa tutto l'acido carbonico libero e quello semicombinato, cambiandosi il carbonato di magnesio in cloruro:

$$MgCO^3 + CaCl^2 = MgCl^2 + CaCO^3.$$

A questo punto aggiungendo acido cloridrico si libera tutto l'acido carbonico combinato. Serve a questo scopo l'apparecchio qui disegnato (fig. 116):

A ha all'incirca $^3/_4$ di litro di capacità e la piccola bolla *b* circa 30 cm^3. T è una colonna di calce sodata e W una boccetta d'acqua contenente acido solforico. Il tubo ad U che segue è ripieno fino in *a* con pomice imbevuta di solfato di rame per trattenere l'idrogeno solforato che potesse svolgersi, l'altra metà è piena di cloruro di calcio. Il tubo di Liebig seguente porta un piccolo tubo ad U pieno di calce sodata; finalmente vi è un tubo S di sicurezza pieno di cloruro di calcio o di calce sodata.

Per il saggio si versano in A 5 cm^3 di soluzione concentrata di cloruro di calcio e $^1/_2$ litro di acqua ben raffreddata. Dopo aver pesato l'apparecchio a potassa si fa bollire l'acqua in A aprendo però il robinetto *q'* e tenendo chiuso quello *q*. Dopo che ogni bolla ha cessato di svilupparsi si unisce S con una pompa ad acqua e si fa passare per mezz'ora una lenta corrente d'aria, aprendo *q* e seguitando a far bollire lentamente. Si allontana allora la lampada e si chiude il rubinetto *q'*, indi si pesa l'apparecchio e l'aumento di peso darà il CO^2 libero e semi-combinato.

Per ottenere l'acido carbonico combinato si rimette a posto l'apparecchio a potassa, si apre per un momento la provetta *b* e vi si lasciano cadere 20 cm^3 di acido cloridrico diluito a metà con acqua, indi si chiude il rubinetto *q* e si ricomincia a scaldare, aprendo il rubinetto *q'*. Dopo l'ebollizione si torna a far passare per 20 minuti a mezz'ora la corrente d'aria. Il nuovo aumento di peso dell'apparecchio a potassa dà CO^2 combinato.

Determinazione dell'acido solforico. — Si fa la determinazione in un litro di acqua o anche più. Si acidula l'acqua con acido cloridrico, poi si concentra

(1) *n. der Chem. und Pharm.*, Suppl. II, pag. 1.

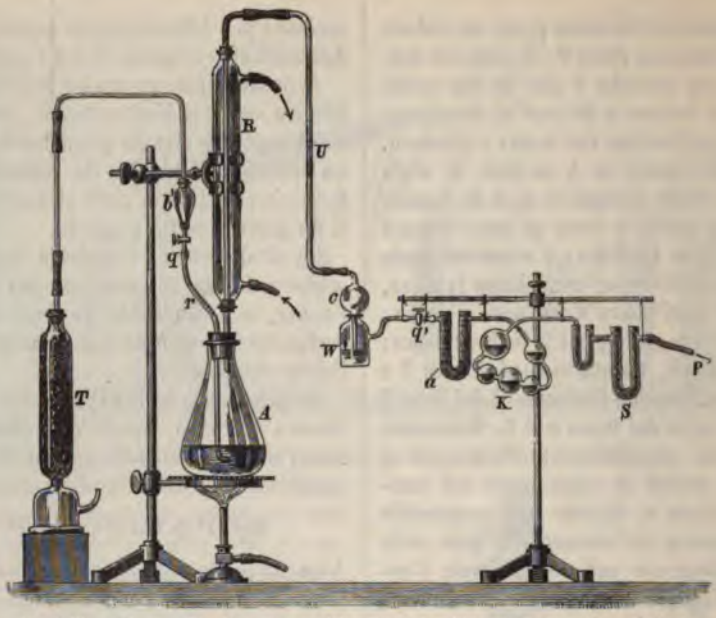


Fig. 116. — Apparecchio Jalowetz per determinare l'anidride carbonica nelle varie forme.

a piccolo volume e si tratta con cloruro di bario. Con le norme già note dell'analisi quantitativa si raccoglie e si pesa il solfato baritico.

Determinazione del cloro. — Sono essenzialmente due i metodi che possono servire a dosare le piccole quantità di cloruri che possono trovarsi nelle acque potabili: per pesata e col metodo volumetrico di Volhard.

Per pesata. — Si opera su 500-1000 cm³ di acqua che si acidula con acido nitrico e si precipita con nitrato di argento. Dopo che il precipitato, lasciato all'oscuro, è completamente depositato, si raccoglie su filtro, si lava, si essica, si fonde e si pesa. Se l'acqua, come sempre, contiene poco cloro, è bene prima concentrarla sino a $^1/_3$ o ad $^1/_6$ del proprio volume.

Col metodo Volhard. — Se si tratta l'acqua, acidulata con acido nitrico, con un eccesso di nitrato d'argento, si lascia depositare e poi si filtra, si avrà nel filtrato l'eccesso d'argento non precipitato allo stato di cloruro; dosando col metodo Volhard l'eccesso di argento impiegato avremo per differenza l'argento corrispondente al cloro precipitato allo stato di cloruro d'argento. Il metodo di Volhard consiste nel precipitare l'argento con una soluzione titolata di solfocianato di ammonio:

$$AgNO^3 + NH^4.S.CN = AgSCN + NH^4.NO^3.$$

Il termine della reazione si riconosce aggiungendo come indice una soluzione di un sale ferrico, e meglio di allume ferrico. Appena l'argento è tutto precipitato il sale ferrico reagisce col solfocianato ammonico e produce colorazione rossa, indizio che si deve cessare di versare il solfocianato.

Essendo generalmente piccole le quantità di cloro che sono nelle acque potabili è bene usare le soluzioni titolate assai diluite; servono bene le soluzioni *centesimonormali*, $\frac{N}{100}$. Le soluzioni di solfocianato e di nitrato d'argento centesimonormali devono corrispondersi a volumi eguali. A 500 cm³ di acqua, acidulati con poche goccie di acido nitrico, si aggiunge un eccesso di soluzione $\frac{N}{100}$ di nitrato d'argento, si lascia in riposo un poco, si filtra, si lava e nel filtrato si aggiunge alcuni centimetri cubi di soluzione acquosa di allume ferrico, poi a poco a poco la soluzione $\frac{N}{100}$ di solfocianato ferrico sino a colorazione rossa.

Si può anche filtrare il liquido per filtro secco e dosare l'argento in una parte aliquota del liquido.

Si può anche operare volumetricamente con una soluzione di nitrato d'argento contenente gr. 2.3944 di $AgNO^3$ puro e secco per litro. Se si adoperano 50 cm³ di acqua, il numero di centimetri cubi di soluzione argentica impiegati esprime le parti di *cloro* in 100,000 p. di *acqua*. Se le acque ne contengono poco cm³ 500 si riducono a 50 cm³, previa esatta neutralizzazione.

Dosamento dell'acido fosforico (fosfati). — Il dosamento dell'acido fosforico deve essere eseguito su una notevole quantità d'acqua trattandosi quasi sempre di piccolissime quantità. Si precipita prima l'acido fosforico allo stato di fosfomolibdato di ammonio, poi si trasforma questo in pirofosfato di magnesio che si pesa; 2 a 3 litri d'acqua acidulata ben

con acido nitrico si evaporano entro cassula di porcellana. Il residuo secco è ripreso varie volte con acido nitrico concentrato (a 1,4) e ripetutamente ridotto a secco per rendere insolubile la silice, decomporre i cloruri e distruggere le materie organiche, tutte sostanze che disturberebbero poi la precipitazione dell'acido fosforico. Infine il residuo si tratta con acido nitrico diluito, si filtra e si lava il filtro ripetutamente con poco acido nitrico diluito. Il filtrato trattasi con 50-60 cm³ di reattivo molibdico (1) (questo deve essere in grande eccesso) e poi si aggiunge al liquido del nitrato di ammonio (circa 15-20 gr.), si agita il liquido con un bastoncino e si lascia 12-24 ore in luogo caldo ma non più di 40°. Si raccoglie il precipitato sopra un piccolo filtro e si lava con soluzione di nitrato di ammonio al 20 % sino a che una goccia del filtrato evaporata su lamina di platino non lascia residuo dopo arroventamento; si lava infine il precipitato con acqua distillata (2).

Il precipitato giallo si scioglie entro il filtro stesso nella più piccola quantità di ammoniaca, si lava il filtro con acqua ammoniacale, poi si tratta il liquido, a poco a poco, con acido cloridrico sino a che il precipitato giallo che ricompare sia di nuovo scomparso, benchè lentamente, poi si aggiunge la miscela magnesiaca (3) in quantità non troppo eccessiva; dopo un certo tempo si aggiunge un poco di ammoniaca. Si lascia il precipitato a sè per 12 ore senza scaldare, poi si raccoglie su filtro, si lava con acqua ammoniacale sino a che il filtrato acidulato con acido nitrico non intorbida più col nitrato d'argento; si asciuga il precipitato e si mette in un crogiuolo di platino munito di coperchio, si scalda lentamente e moderatamente, poi si porta la temperatura al rosso vivo. Il filtro, da cui era stato separato per quanto possibile quasi tutto il precipitato, si abbrucia a parte e poi si aggiungono le ceneri nel crogiuolo, si scalda ancora un poco e si pesa. Il pirofosfato di magnesio: $Mg^2P^2O^7$ deve essere affatto bianco, se non lo fosse bisogna umettarlo con alcune gocce di acido nitrico, evaporare e di nuovo calcinare.

Alcuni dosano l'acido fosforico evaporando l'acqua (1 litro a 50 cm³) e nell'acqua concentrata precipitando direttamente l'acido fosforico col molibdato. Ciò è inesatto sia perchè il fosfomolibdato non ha composizione costante ed è alquanto solubile nell'acqua anche in presenza di acido nitrico, sia perchè anche la silice dà colorazione gialla e non si potrebbe con sicurezza nemmeno applicare un metodo colorimetrico.

Il metodo da noi descritto, col quale si separa la silice, dà buoni risultati anche per poco acido fosforico, ma bisogna operare almeno con 2-3 litri di acqua. Il lavaggio col nitrato di ammonio diminuisce la solubilità del fosfomolibdato. Certo che colla trasformazione in fosfato ammonico-magnesico vi è un'altra causa di perdita pei lavaggi necessari. In fondo il processo per quanto esatto dà risultati inferiori alla quantità reale di acido fosforico che si trova nelle acque. Separata la ***silice***, come abbiamo detto, si potrebbe applicare la reazione del fosfomolibdato ammonico come saggio ***colorimetrico***, secondo le proposte di Lepierre (1897), raggiungendo allora la sensibilità maggiore.

Giudicato con criterio, il saggio qualitativo ben fatto può essere sufficiente. Ogni traccia di fosfati è sospetta.

DETERMINAZIONE DEL CALCIO, DEL MAGNESIO, DEGLI ALCALI E DELLA SILICE. — Per dosare questi composti in un'acqua, il che non è sempre necessario per stabilirne la potabilità, bisogna evaporare a p. m. 2 a 4 litri di acqua (o anche meno se l'acqua è ricca di sali) senza farla bollire ed essiccando il residuo a 100°-105°. Questo residuo deve essere ripreso e scaldato con acqua ed acido nitrico, poi lasciato a sè, si filtra il liquido limpido, al residuo si aggiunge ancora un poco d'acqua e d'acido nitrico e si filtra. In questo modo rimane sul filtro la ***silice*** mentre rimangono sciolti il ***calcio***, il ***magnesio*** e gli ***alcali***.

(1) Il reattivo molibdico si prepara sciogliendo a caldo gr. 150 di molibdato di ammonio in acqua distillata poi diluendo sino ad avere 1 litro e mescolando questa soluzione con 1 litro di acido nitrico del peso specifico 1,2.

Contiene 5,5-6,1 % di molibdato di ammonio, secondo che il molibdato adoperato ha la composizione del molibdato normale $(NH^4)^2MoO^4$, oppure: $(NH^4)^6Mo^6O^{24}$. Per gr. 0,1 di acido fosforico occorrono circa 50 cm³ del reattivo molibdico.

Per gr. 0,1 di anidride fosforica occorrono circa 10 cm³ della miscela.

(2) Alcuni raccolgono il precipitato di fosfomolibdato ammonico in un crogiuolo, lo scaldano e lo pesano; ammettono per questo fosfomolibdato la formola $36MoO^3 + 2PO^4(NH^4)^3 + PO^4H(NH^4)^2$ e conterrebbe quindi 3,8 % di P^2O^5 (V. Ohlmüller, *Die Untersuchung des Wassers*, pag. 55). Non crediamo sia molto esatto questo procedimento, non avendo, a quanto pare, il fosfomolibdato sempre la stessa composizione (V. anche pag. 65). Secondo Gladding (1896) il fosfomolibdato secco a 105° avrebbe la composizione seguente:

$$24MoO^3.2(NH^4)^3PO^4 + 24MoO^3.2(NH^4)^2HPO^4 + 5H^2O.$$

(3) La *miscela magnesiaca* si prepara sciogliendo 1 p. di solfato di magnesio cristallizzato (o meglio di cloruro) e 1 p. di cloruro di ammonio in 8 p. di acqua e 4 p. di ammoniaca; dopo lasciato in riposo il liquido alcuni giorni si filtra. Meglio secondo Fresenius prepararla con gr. 50 di cloruro di magnesio e gr. 70 di cloruro di ammonio in 350 cm³ di ammoniaca al 8-10 %, poi 750 cm³ di acqua distillata. Dopo alcuni giorni si filtra.

La silice ben lavata deve essere calcinata poi pesata; si ha così SiO^2. Per riconoscerne la purezza si può trattare con acido fluoridrico e vedere se non lascia residuo.

Il liquido filtrato contenente i metalli deve essere concentrato. Neutralizzando il liquido con ammoniaca non si ha quasi mai intorbidamento, o lievissimo, di idrato ferrico o di fosfati. Il liquido alcalinizzato con ammoniaca, filtrato se occorre, si tratta con ossalato ammonico e, con tutte le regole pel dosamento del calcio, si raccoglie su filtro l'ossalato di calcio, il quale lavato e calcinato dà l'ossido di calcio (CaO) che si pesa.

Il liquido dal quale fu separato l'ossalato di calcio si evapora a secco e poi si calcina moderatamente e con cautela per scacciare i sali ammoniacali. Questo residuo che contiene magnesia e alcali deve essere sciolto in poca acqua lievemente acidulata con acido cloridrico e il liquido trattato con eccesso di carbonato ammonico ammoniacale (1) e lasciato a sè 24 ore. Si filtra raccogliendo il carbonato ammonico-magnesico che si è deposto e si lava colla soluzione di carbonato ammonico ammoniacale, si asciuga, si secca e si calcina a lungo al rosso, poi si pesa la magnesia (MgO). Qui è bene notare che i risultati del dosamento del magnesio sono esatti se non vi è che dei sali di sodio insieme ai sali magnesiaci, ma se vi sono anche dei sali di potassio bisogna lavare con acqua la magnesia calcinata prima di pesarla perchè trattiene delle quantità non trascurabili di carbonato potassico; e le acque di lavaggio si riuniscono al liquido in cui si devono dosare i sali alcalini. Colla soda sola questo lavaggio non è necessario perchè la magnesia non trattiene il carbonato sodico (2).

Il liquido filtrato separato dal carbonato ammonico-magnesico si evapora a secco, si scalda a 100°, poi si calcina moderatamente e con molta cautela sino a scacciare tutti i sali ammoniacali e si dosano gli alcali nel residuo. Se, come accade quasi sempre, in questo residuo insieme a cloruri alcalini vi sono anche dei solfati, questi si trasformano anch'essi in cloruri trattando la miscela con cloruro ammonico puro e calcinando moderatamente e con cautela; si ripetono i trattamenti sino a che il peso del residuo sia costante (H. Rose). Si hanno così gli alcali sotto forma di cloruri. Sciolta la miscela dei cloruri in acqua si precipita il potassio col cloruro platinico in eccesso, si evapora a secco a b. m., si riprende il residuo con alcol a 75 %, si filtra per filtro tarato, si lava il cloroplatinato con alcol, poi si asciuga, si secca a 130° e si pesa. Dal peso del cloroplatinato si deduce quello del potassio e del cloruro di potassio e per differenza dal peso primitivo dei due cloruri si ha il peso del cloruro di sodio.

Si può anche trasformare il potassio e il sodio in solfati, pesare questi, dosare l'acido solforico col cloruro di bario e col calcolo trovare il rapporto fra potassio e sodio. Per tutto ciò si consulti il Fresenius, *Traité d'analyse quantitative*, 6ª edizione, pag. 456 e seguenti.

Dosamento dei sali ferrosi (ossido ferroso). — Il ferro esiste nelle acque quasi sempre allo stato di solfato o di carbonato ferroso. Nel residuo secco

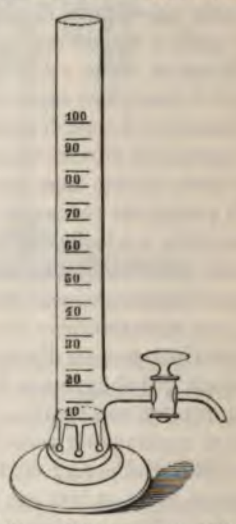


Fig. 117. — Cilindro graduato di Hehner.

dell'evaporazione dell'acqua abbiam visto come si ricerchi il ferro.

Per dosarlo bisogna aggiungere a 300-600 cm³ di acqua 1 cm³ di acido cloridrico purissimo e una piccola quantità di clorato potassico, poi evaporare sino a 50 cm³. Il sale ferroso è così trasformato in sale ferrico. Il liquido si diluisce a 100 cm³ entro un cilindro graduato di Hehner (fig. 117) e si determina il ferro colorimetricamente con soluzione (1:200) di ferrocianuro potassico operando in modo analogo che pei nitriti. Per confronto, in un altro cilindro simile si mette dell'acqua distillata con 1, 2, 3 cm³ di soluzione diluita di allume ferrico:

$$(FeK(SO^4)^2 + 12H^2O)$$

preparata con 0,898 di questo allume in 1000 cm³ di acqua distillata; 1 cm³ di questo liquido contiene mgr. 0,1 di ferro essendo 0,100 la quantità di ferro in 0,898 di allume. Si aggiunge come reattivo 1 cm³ di soluzione di ferrocianuro potassico.

Supponiamo ad esempio che 600 cm³ (ridotti a 50 cm³ e poi diluiti a 100 cm³) abbiano fornito la

(1) Questa soluzione di carbonato di ammonio ammoniacale si prepara con gr. 250 di carbonato di ammonio, 360 cm³ di ammoniaca a 0,920 e acqua sino ad ottenere 1000 cm³.

(2) Schaffgotsch e H. Weber in Fresenius, *Analyse quantitative*.

stessa intensità di colorazione come nel cilindro di controllo contenente 2 mgr. di ferro. In 1 litro di quell'acqua si conterrà mmg. 3,3 di ferro. Oppure supponiamo che il liquido di controllo si sia dovuto ridurre a 40 cm^3 per avere la stessa intensità di colorazione allora la quantità di ferro sarà molto minore e si dirà: se 100 cm^3 del liquido di controllo contiene 2 mmg. di ferro, 40 cm^3 ne conterranno mgr. 0,8; cioè 0,8 è la quantità di ferro nei 600 cm^3 di acqua esaminata, ossia mgr. 1,33 in 1 litro.

È facile poi calcolare dalla quantità di ferro metallico la quantità di FeO oppure di Fe^2O^3.

Dosamento dell'acido nitroso ossia dell'azoto nitroso. — Pel dosamento dell'acido nitroso nell'acqua si hanno tre metodi: 1° metodo colorimetrico di Trommsdorff basato sulla colorazione azzurra che si ha col joduro di zinco amidato; 2° metodo di Feldhaus e Kubel basato sulla trasformazione dell'acido nitroso in acido nitrico col permanganato potassico; 3° metodo di Preusse e Tiemann basato sulla colorazione giallo-bruna che l'acido nitroso dà colla metafenilendiamina. Sono tutti e tre metodi buoni. Il metodo 2° proposto da Péan de Saint-Gilles fu sottoposto ad un critico esame da Feldhaus e perfezionato da Kubel; può servire benissimo quando la quantità di acido nitroso non sia troppo piccola; i metodi colorimetrici 1° e 3° sono sensibilissimi e servono quando si tratta di dosare quantità piccolissime di acido nitroso.

Una buona acqua potabile non deve contenere nemmeno traccie di acido nitroso; delle piccolissime quantità se ne trovano in quelle mediocremente buone e più che delle traccie in molte acque naturali non potabili o in acque potabili contaminate. Nel maggior numero dei casi basta dunque il saggio qualitativo per l'acido nitroso.

Il saggio qualitativo colla reazione di Griess mediante l'acido solfoanilico (pag. 143) pare sino ad ora il più sensibile e può servire, secondo alcuni, per via colorimetrica, come saggio quantitativo.

È sempre necessario che l'acqua in cui si vuol dosare i nitriti col metodo di Trommsdorff o di Griess sia affatto incolora e se non la è bisogna decolorarla mediante una poltiglia di allumina.

Metodo di Ugo Trommsdorff col joduro d'amido. — L'acqua priva affatto di acido nitroso trattata con acido solforico diluito e colla d'amido insieme a joduro di zinco non si colora in azzurro, stando all'oscuro, ma se vi sono dei nitriti anche in piccolissima quantità si colora in azzurro. Si noterà che l'acqua pura, priva di nitriti, acidulata con acido solforico e trattata con colla d'amido e joduro di zinco dà la colorazione azzurra dopo 10 minuti e che alla luce diffusa occorrono alcune ore od un giorno.

Per preparare la soluzione di amido e joduro di zinco, secondo Richter, si prendono 5 gr. di fecola, 20 gr. di cloruro di zinco e 100 gr. di acqua; si fa bollire per più ore sostituendo l'acqua evaporata, sino a che la pellicola di colla che si forma sia quasi completamente sciolta; allora si aggiungono 2 gr. di joduro di zinco secco, si diluisce per ottenere un litro e si filtra. La filtrazione si fa lentamente, però si ottiene un liquido limpido che lascia, è vero, deporre dopo alcuni mesi alcuni fiocchi, ma che però rimane affatto incoloro se si conserva in vaso chiuso e all'oscuro.

Per fare questo dosamento occorre dell'acqua purissima affine di eseguire un saggio di controllo dei reattivi, acqua purissima che può ottenersi dalla comune buona acqua distillata per ridistillazione con un poco d'acido solforico e gettando via il primo quarto dell'acqua che distilla e raccogliendo solamente altri 2 quarti.

Occorre inoltre una soluzione titolata di nitrito potassico. Ora si trova in commercio del nitrito di potassio molto puro e cristallizzato. Se ne sciolgono 0,22 gr. in un litro d'acqua; quantità che corrisponde a 0,1 di anidride nitrosa: N^2O^3; oppure 0,35 che corrispondono a 0,1 di acido nitroso HNO^2 e quindi 1 cm^3 corrisponde a gr. 0,0001; 10 cm^3 di questa soluzione diluita con acqua a 100 cm^3 darà una soluzione di cui 1 cm^3 conterrà 0,00001 di acido nitroso.

Questa soluzione non conserva a lungo il suo titolo e bisogna determinarlo di tanto in tanto mediante soluzione titolata di permanganato potassico.

Si può anche pesare gr. 1,815 di $NaNO^2$ in 1000 cm^3 e poi 10 cm^3 di questa soluzione diluire a 1000 cm^3 cosicchè 1 cm^3 di questa soluzione conterrà mgr. 0,01 di N^2O^3.

La soluzione titolata di nitrito si può anche preparare sciogliendo nell'acqua bollente gr. 0,406 di nitrito d'argento puro e cristallizzato, poi precipitando con lieve eccesso di cloruro di sodio puro, diluendo a 1000 cm^3, lasciando in riposo e decantando; 1 cm^3 contiene gr. 0,0001 di N^2O^3. 10 cm^3 di questa soluzione si diluisce a 100 cm^3 per avere un contenuto di grammi 0,00001 per 1 cm^3, ecc.

Preparati così i reattivi si opera nel modo seguente. Si fa un primo saggio approssimativo con 100 cm^3 di acqua, 1 cm^3 di acido solforico diluito al 30 % e 2 cm^3 della soluzione di joduro di zinco amidato. Se subito o dopo 1 minuto si ha colorazione azzurra è segno che l'acqua è troppo ricca di nitriti e bisogna diluirla e allora se ne prendono 10, 30 o 40 cm^3 e si riducono a 100 cm^3 in un eguale cilindro incoloro e si ripete il saggio. La diluzione sarà sufficiente quando dopo 2 minuti e guardando il cilindro dall'alto al basso si osserverà colorazione azzurra.

Allora si fa il saggio quantitativo nel modo seguente: in un cilindro A di 100 cm^3, alto 20 cm., si mette l'acqua da saggiare, tale e quale o diluita, e così pure in altri tre cilindri BCD di 100 cm^3 si versano cm^3 0,1, 0,2 e 0,3 della soluzione titolata di nitrito; in ciascuno dei quattro cilindri si versano 1 cm^3 di acido solforico diluito al 30 %, e 2 cm^3 della soluzione di joduro di zinco amidato, si mescola e si nota la colorazione su fondo bianco guardando dall'alto in basso. Per il confronto della colorazione si metteranno vicino i due cilindri che dimostreranno maggiore somiglianza di tinta. Se la tinta è uguale vuol dire che l'acqua contiene una eguale quantità d'acido nitroso. Se nessuno dei tre cilindri BCD dà tinta uguale a quella dell'acqua bisogna ricominciare il saggio con quantità diversa di liquido titolato, mettendo 0,4, 0,6 e 0,8 cm^3 di nitrito. Se vi ha tanto poco acido nitroso che la reazione non ha luogo se non dopo 10-20 minuti allora basta notare quale è il tubo in cui la tinta azzurra compare come nell'acqua, senza constatare se vi ha aumento eguale di colorazione.

Invece di diversi cilindri per confrontare la intensità di colorazione può servire un solo cilindro graduato e con robinetto nel fondo, tenendo conto che la intensità di colorazione è in ragione diretta dell'altezza dello strato colorato; insomma si può far uso di un colorimetro. Il più semplice modo è di far uso di due cilindri di Hehner di cui uno è rappresentato dalla figura 117 a pagina 154.

Si prendono due cilindri di Hehner graduati sino a 105 cm^3, uno (I) si riempie col liquido azzurro di controllo, con tinta molto intensa; l'altro (II) coll'acqua da esaminare e i reattivi sopraccennati. Si esamina la intensità delle tinte, poi si apre il robinetto del cilindro (I) e si lascia scolare il liquido azzurro sino a che nei due cilindri la tinta sia uguale. Supponiamo che il cilindro di controllo contenga la soluzione di nitrito che per ogni 100 cm^3 contiene 0,03 mgr. di acido nitroso e che il volume totale dopo l'aggiunta dei reattivi sia 103 cm^3 e che per avere *eguaglianza* di tinta si sia ridotto il volume del *cilindro* di controllo a 70 cm^3, allora si porrà la proporzione seguente:

$$103 : 0{,}03 = 70 : x$$
$$x = 0{,}020.$$

Cioè 0,020 mgr. sarà la quantità di acido nitroso *contenuto nei* 70 *cm^3* del liquido di controllo e quindi nei *100 cm^3* dell'acqua esaminata.

È *questo un* buon metodo; bisogna però operare in luogo *ove non* sia la luce solare diretta e conservare bene il *liquido* di *controllo* e la soluzione amido-jodurata.

Recentemente (1897) J. König ha proposto un semplice *colorimetro con* sei tipi di tinte che può servire pel dosamento colorimetrico dell'acido nitroso, dell'ammoniaca e del ferro nelle acque.

Metodo di Preusse e Tiemann. — In un modo simile al precedente si può procedere con una soluzione titolata di metafenilendiamina: $C^6H^4\langle {NH^2 \atop NH^2}$ la quale in soluzione acidulata con acido solforico dà la reazione coi nitriti sensibile ancora a $^3/_{100.000.000}$.

La sensibilità di questa reazione fa sì che questo metodo si può solamente usare per acque il cui contenuto in acido nitroso oscilli tra certi limiti, quali sono: se in 100 cm^3 di acqua vi sono meno di milligrammi 0,003 di N^2O^3 questa quantità non si può facilmente svelare colla metafenilendiamina; ma se invece il contenuto di N^2O^3 oltrepassa mmgr. 0,03 si può allora adoperare questo metodo, dopo però che l'acqua da esaminare sia stata convenientemente diluita. Un'acqua che si colori col reattivo in rosso e non in giallo bisogna diluirla.

Occorre anche in questo caso una soluzione titolata di nitrito pel controllo.

La soluzione di metafenilendiamina si prepara sciogliendo in acqua 1 gr. di metafenilendiamina pura, fusibile a 63°, e acidulando con acido solforico diluito sino a reazione nettamente acida, poi diluendo a 100 cm^3. Se la soluzione non è incolora bisogna farla bollire con carbone animale.

Del resto si procede volumetricamente e colorimetricamente come fu detto pel joduro d'amido. Si aggiunge all'acqua 1 cm^3 di acido solforico diluito e 1 cm^3 della soluzione di metafenilendiamina. Dopo 20 minuti si fa il confronto delle colorazioni.

Dosamento dell'acido nitrico ossia dell'azoto nitrico. — I metodi per dosare l'acido nitrico sono molti, ma nel caso nostro per dosare l'acido nitrico nelle acque il metodo migliore sarà quello che permetta di dosare quest'acido in presenza di piccole quantità di sostanze organiche e che sia esatto pur dovendo servire a dosare piccole quantità di acido. Serve bene a questo scopo il metodo di Schloesing modificato da Tiemann e Schulze, basato sulla reazione che ha luogo tra il cloruro ferroso e l'acido nitrico:

$$3FeCl^2 + HNO^3 + 3HCl = 3FeCl^3 + NO + 2H^2O.$$

Si raccoglie sul mercurio o sulla soda caustica il biossido d'azoto, si misura e dal volume se ne deduce il peso, sapendo che NO = 30 e che NO corrisponde a HNO^3 cioè a 63 di acido.

Noi ci serviamo da lungo tempo dell'apparecchio rappresentato dalla figura 118: un palloncino della capacità di circa 150 cm^3 comunica mediante un tubo ricurvo con un azotometro di Schiff contenente una soluzione di soda caustica al 10 % e previamente bollita e mediante il tubo ricurvo saldato nel collo del pallone si può far entrare nel pallone la solu-

oruro ferroso. Uno oppure due litri di acqua are si fanno evaporare in cassula di porto a che siano ridotti a pochi centimetri si filtrano nel palloncino entro cui si rac- e acque di lavaggio. Bisogna operare in l'acqua concentrata compresa l'acqua di ion occupi entro il palloncino più di 50 o ciò fatto si aprono le morsette $m m'$; poi si 'acqua del palloncino; scacciata quasi tutta getto di vapore si mette in comunicazione continua a far bollire e si nota, essendo

18. — Apparecchio per determinare i nitrati.

, se sulla soluzione di soda quasi bollente ie ancora qualche bollicina di aria. Bisogna i modo che non si raccolga più traccia di soluzione di soda. Ciò fatto si chiude m ed esce pel tubo m'. Perchè non resti qualche lla d'aria in m' si preme colle dita.

parte si mette in un cilindretto graduato ione satura di cloruro ferroso preparata di molto acida per acido cloridrico, e in un lindro graduato si mette dell'acido cloriientrato a 1,19. Quando il tubo di gomma appiattito in causa della pressione interna , essendo chiusi mm', si riempie il tubo apillare con acqua, poi s'immerge l'estremo etto contenente il cloruro ferroso, si apre in modo che entrino in C 15-20 cm³ ne di cloruro ferroso, poi si chiude m' rge l'estremo nell'acido cloridrico, si apre e si lasciano entrare in C un poco di acido e per due o tre volte per lavare il tubo lle volte sopra m' apparisce una bolla di cloridrico, che scompare o quasi quando a pressione interna. Ciò fatto si scalda moderatamente e quando si vede i tubi di gomma gonfiarsi si sostituisce la pinzetta m colle dita e sentendo la pressione interna forte, si lascia sfuggire il gas nell'azotometro, poi si continua a scaldare sino a che il gas in B non aumenta più; durante l'esperimento la palla D dell'azotometro deve stare abbassata. Terminato lo sviluppo del gas, si apre m', si lascia raffreddare, si stacca l'azotometro e si misura come al solito il gas.

Si sa che 1 cm³ di NO a 0° e 760 mm. pesa mgr. 1,343 ossia gr. 0,001343 e corrisponde a mgr. 2,417 ossia gr. 0,002417 di N^2O^5; sapendo che $2NO = 60$ corrispondono a $N^2O^5 = 108$. Il calcolo è dunque semplicissimo, si misura il volume del gas ottenuto, e colla solita formola:

$$V^0_{760} = \frac{V'(P - h - m)}{760(1 + 0{,}00367\, t)}$$

se ne riduce il volume a 0° e 760 mm.; moltiplicando il volume corretto per 0,002417 si avrà la quantità di N^2O^5 contenuto nella quantità d'acqua analizzata.

Il cloruro ferroso reagendo sull'acido nitrico può ridurre profondamente l'acido nitrico e produrre un poco di azoto e di protossido di azoto, il cui volume di ognuno di questi gas corrisponde a 2 volumi di biossido. È meglio evitare un grande eccesso di acido cloridrico. Come prova che l'operazione fu ben condotta bisogna che il gas ottenuto sia completamente assorbito dal cloruro ferroso.

Determinazione dell'ammoniaca ossia dell'azoto ammoniacale. — Le acque potabili non debbono contenere traccia di ammoniaca libera o di sali ammoniacali. Come si riconoscano delle traccie di ammoniaca fu già detto (pag. 144).

Per dosare delle piccole quantità di ammoniaca si hanno essenzialmente tre metodi:

1) *Dosamento dell'ammoniaca allo stato di cloroplatinato di ammonio.* — È il metodo più esatto. Si trasforma l'ammoniaca od il sale ammoniacale in cloroplatinato di ammonio, che si pesa. Il peso molecolare del cloroplatinato di ammonio è 443,5 e corrisponde a due molecole di ammoniaca, cioè 34. Se si calcina il cloroplatinato di ammonio si ha come residuo del platino metallico, che si pesa. A 194,5, che è il peso atomico del platino, corrispondono 34 di ammoniaca. Questo metodo tanto in un caso quanto nell'altro non vale se non quando l'ammoniaca od i sali ammoniacali sono puri, perchè nel primo caso (peso del cloroplatinato) la presenza di altra sostanza alcalina renderebbe inesatto il risultato e nel secondo (peso del platino) la presenza di sali potassici od altri sali, che precipitano col cloruro di platino, renderebbe pure inesatto il risultato.

Eliminazione dell'ammoniaca per distillazione con poca magnesia. — È il caso più generale. Dalla

Fig. 119. — Apparecchio per dosare l'ammoniaca.

soluzione o dal composto ammoniacale si elimina l'ammoniaca per distillazione con potassa caustica, oppure soda o calce, o anche ossido di magnesio. Si adopera la magnesia quando si dubita che con l'ammoniaca o sale ammoniacale vi sia qualche sostanza organica azotata, che resterebbe decomposta dalla potassa, soda o calce.

Le reazioni, mediante le quali gli alcali o la magnesia spostano l'ammoniaca, sono rappresentate da equazioni come le seguenti:

$$NH^4.Cl + KOH = NH^3 + KCl + H^2O$$
$$2NH^4.Cl + MgO = 2NH^3 + MgCl^2 + H^2O.$$

Per questo dosamento può servire l'apparecchio rappresentato dalla figura 119. In un piccolo tubetto di vetro si pesa la sostanza in cui si vuol dosare l'ammoniaca e si introduce nella storta tubulata *a* contenente una soluzione concentrata di potassa o soda caustica, oppure un latte di calce, o un latte di magnesia calcinata. La tubulatura deve essere in vetro. Prima di mettere dentro il tubetto si deve far bollire il liquido alcalino per scacciare dall'apparecchio e dal liquido ogni traccia di ammoniaca. Prima di introdurre la sostanza da analizzare in *a*, bisogna anche mettere dell'acido nel pallone tubulato P e in R. Se si vuol dosare con liquidi titolati l'ammoniaca, che si svilupperà, allora si mette in P ed in R, ma più in P che in R, un volume misurato di acido titolato (solforico, cloridrico od ossalico) ed in quantità superiore a quella che sarà neutralizzata dall'ammoniaca. Vi si aggiunge un poco di tornasole. Ciò fatto s'introduce in *a* la sostanza pesata e si procede alla distillazione, che deve essere moderata. Si cessa di distillare allorchè il liquido che cade nel recipiente non fa più divenire azzurro il liquido nel punto di contatto. Per meglio assicurarsene si introduce una carta di curcuma nella tubulatura della storta. Non deve essere imbrunita. Ciò fatto si apre la tubulatura, si toglie il fuoco e si lascia in riposo. In un vaso a [illegible] si versa il liquido contenuto nel recipiente e nel tubo ad U, avvertendo di lavare bene per non perdere liquido acido. Allora si dosa l'acido rimasto libero colla soluzione di soda. Per differenza si conoscerà l'acido combinato coll'ammoniaca e per conseguenza la quantità di questa. Supponiamo di aver messo in P ed R 40 cm³ d'acido cloridrico normale e che dopo l'operazione ne siano stati saturati dalla soda 25, vuol dire che 40 — 25, cioè 15 cm³ erano stati saturati dall'ammoniaca, e quindi: 15 cm³ × 0,017 sarà la quantità d'ammoniaca fornita dalla sostanza analizzata.

Si può dosare l'ammoniaca distillata trasformandola in cloroplatinato di ammonio. Nel recipiente P e nel tubo R si mette dell'acido cloridrico diluito in quantità superiore a quella occorrente per neutralizzare l'ammoniaca, terminata l'operazione si versa il liquido ancora acido in una cassula di porcellana e si lavano bene P e R. Si aggiunge al liquido acido un lieve eccesso di cloruro platinico purissimo e si evapora il tutto a secchezza su b. m. Il residuo solido si tratta con poca acqua e si evapora di nuovo per scacciare tutto l'acido cloridrico. Dopo raffreddamento, si tratta il residuo con una miscela di alcol ed etere (preparata con 2 vol. di alcol assoluto e 1 vol. di etere) e si getta il cloroplatinato su un filtrino seccato previamente a 100°-105° e tarato; si lava bene con l'alcol-etere sino a che il liquido che filtra sia perfettamente incoloro. Si lascia asciugare il cloroplatinato un poco, poi si dissecca in istufa a 100° e si pesa. Dal peso del cloroplatinato si calcola il peso dell'ammoniaca. Ciò fatto, si incenerisce il cloroplatinato col filtro e si pesa il platino metallico che rimane. Dal peso del platino si deduce quello dell'ammoniaca. I due risultati debbono concordare.

Per chi intraprende il dosamento dell'ammoniaca sotto forma di cloroplatinato di ammonio deve aver presente i dati seguenti: il cloroplatinato di ammonio è una polvere cristallina costituita da piccoli ottaedri regolari, duri, di color giallo o giallo bruno; è diffi-

Fig. 120. — Apparecchio di Ludwig per dosare l'ammoniaca.

solubile nell'acqua fredda, più nell'acqua ; si scioglie in 26535 p. di alcol assoluto, in di alcol a 76 % e in 665 p. di alcol a 55 %. ndi la ragione per cui si deve lavare con alcol ed etere, nella quale miscela è quasi affatto le. A 100° non si altera, ma da 105° a 125° po' del suo peso. Scaldato gradatamente sino perde tutto il cloro e cloruro di ammonio e residuo di platino spugnoso. Bisogna scal- lto adagio, specialmente in principio e tenere olo chiuso col coperchio.

Il peso molecolare del cloroplatinato di ammonio è 443,5 e non 446,02 come trovasi ancora in alcuni libri di analisi (anche nel Fresenius); la differenza sta in ciò che prima delle ricerche di Seubert il peso atomico del platino era considerato = 197,2, mentre ricerche più esatte hanno dimostrato che è 194,5.

Questo metodo, che come abbiam visto, serve per dosare l'ammoniaca in sali ammoniacali ecc., per eliminazione cogli alcali e distillazione, può servire a dosare l'ammoniaca nelle acque mettendo un de-

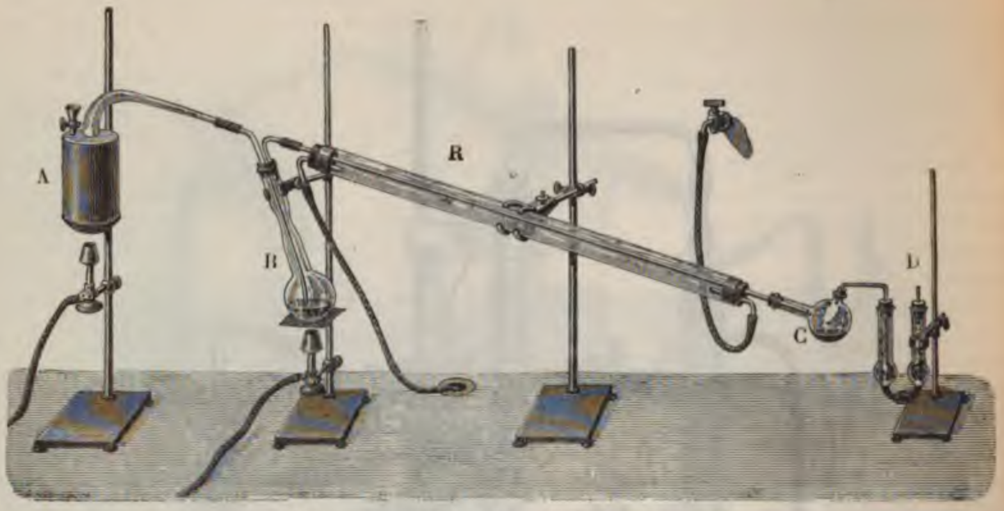


Fig. 121. — Apparecchio di Guareschi per dosare l'ammoniaca.

terminato volume di acqua nella storta e aggiungendovi un poco di magnesia (1).

Si può anche dosare l'ammoniaca nell'acqua quando ne contiene delle minime traccie adoperandone 1-5 litri; acidulando con acido solforico e ridotto il volume a $^1/_4$ di litro entro storta, distillare l'acqua nell'apparecchio precedente o nel seguente di Ludwig (fig. 120). A B D hanno la capacità di circa $^1/_2$ litro. Preparato l'apparecchio si scalda A con una grossa fiamma, tenendo chiuso *b* e si fa bollire (tolto il tubo *d*); si scaccia così col vapore ogni traccia di ammoniaca; ciò fatto si lascia raffreddare, si apre *b* e si versa in B il liquido ammoniacale con o senza magnesia o carbonato di sodio, si mette in D dell'acido cloridrico titolato se si vuol dosare l'ammoniaca con saggio acidimetrico, oppure nulla se si vuole dosare l'ammoniaca colorimetricamente col metodo Miller. Il tubo *o* contiene perle di vetro o frammenti di vetro; così pure il tubetto *d*. L'acido titolato si versa pel tubo *d* e così un poco di acido rimane nelle perle o frammenti di vetro *d*, e impedisce che in qualunque modo, anche se la distillazione fosse violenta, si possa perdere dell'ammoniaca. Nel caso delle acque potabili si può raccogliere il distillato, invece che nel vaso D, in cilindri di 50-100 cm³, e poi fare il dosamento colorimetrico col metodo Miller.

Guareschi adopera da lungo tempo, specialmente pel dosamento dell'ammoniaca nei sali ammoniacali, l'apparecchio seguente più semplice (fig. 121): A è un vaso di rame stagnato, con livello, e robinetto a imbuto, nel quale si mette dell'acqua distillata; B un matraccio di vetro a lungo collo strozzato per impedire gli spruzzi; C e D pallone tubulato e tubo di Peligot contenenti acido cloridrico; R è un lungo refrigerante.

Con una corrente di vapore, essendo vuoto l'apparecchio, si pulisce completamente questo da ogni traccia di ammoniaca; dopo raffreddamento si mette in B il sale ammoniacale pesato in un tubetto, o la soluzione ammoniacale misurata, o l'acqua potabile con o senza magnesia, in C D dell'acido cloridrico, e poi si fa passare una corrente di vapore e occorrendo si scalda anche B. Tutta l'ammoniaca passa in C e D e si può dosare col metodo che più piace o allo stato di cloroplatinato o con un saggio acidinitrico, o, meglio nel caso di piccolissima quantità, col metodo colorimetrico di Miller.

2) *Distillazione del liquido e dosamento dell'ammoniaca nel distillato col reattivo di Nessler, secondo il metodo di Miller.* — È un buon metodo che vale per piccolissime quantità di ammoniaca.

Si distillano 500 cm³ di acqua con un poco di magnesia entro uno degli apparecchi rappresentati dalle figure 119, 120 e 121. Si raccoglie 50 cm³ del distillato entro un cilindro di vetro bianco alto 17 cm. e del diametro di 4 cm., poi altri 50 cm³ in un altro cilindro eguale. Per dosare l'ammoniaca distillata colorimetricamente col reattivo Nessler occorre una soluzione titolata di cloruro di ammonio che si prepara sciogliendo gr. 3,15 di cloruro di ammonio in acqua sino a 1000 cm³, così 1 cm³ contiene 0,001 di ammoniaca. Mescolando 10 cm³ di questa soluzione con 990 cm³ di acqua si ha la soluzione di-

(1) Generalmente le acque contengono delle piccole quantità di carbonati alcalino-terrosi e quindi non è necessaria l'aggiunta di carbonato di sodio, come consigliano alcuni, nè di magnesia; in ogni caso è meglio una piccolissima quantità di magnesia. Se l'acqua fosse acida è meglio neutralizzarla.

luita, in modo che 1 cm³ contiene mgr. 0,01 di ammoniaca. Con cm³ 10 della prima soluzione e 99 di acqua pura si ha la diluzione contenente gr. 0,1 di ammoniaca per 1 cm³.

Si trattano i 50 cm³ distillati con 2 cm³ di reattivo Nessler, e se vi ha dell'ammoniaca si colora più o meno in roseo o roseo brunastro. Allora per conoscere la quantità di ammoniaca bisogna mescolare con acqua e 2 cm³ del reattivo di Nessler un volume conosciuto della soluzione di cloruro ammonico.

In un cilindro eguale al precedente si versa la soluzione di cloruro di ammonio contenente 0,01 per 1 cm³ e poi 2 cm³ di reattivo Nessler. Si mettono vicino i due cilindri su fondo bianco e dall'alto in basso si confrontano le tinte. Se le due tinte sono eguali è segno che i 50 cm³ di distillato contengono mgr. 0,01 di ammoniaca; se invece sono diverse bisogna riempire un nuovo cilindro con soluzione di cloruro ammonico, più o meno concentrata, sino a che si abbiano tinte eguali. Bisogna che la temperatura dei liquidi sia eguale. Inoltre si noti che il saggio colorimetrico non riesce se non quando nei 50 cm³ di liquido distillato la quantità di ammoniaca sia compresa tra milligrammi 0,0025 e milligrammi 0,050.

Nel secondo cilindro di distillato raccolto vi è pochissima ammoniaca, e secondo Chapman, Wanklyn e Smith non vi è bisogno di determinare in questo l'ammoniaca, basta aumentare la quantità di ammoniaca trovata nei primi 50 cm³ nel rapporto da 3 a 4 per avere tutta l'ammoniaca contenuta nei 500 cm³ d'acqua.

L'acqua distillata che si adopera in queste esperienze non deve colorarsi minimamente col reattivo di Nessler. Si può avere affatto priva di ammoniaca ridistillandola insieme a qualche goccia di acido solforico.

3) *Dosamento diretto dell'ammoniaca colorimetricamente col reattivo di Nessler, o metodo di Frankland e Armstrong.* — Frankland e Armstrong credono che si possa con sufficiente esattezza e sensibilità dosare l'ammoniaca nelle acque direttamente col liquido di Nessler nel modo seguente, alquanto modificato da H. Trommsdorff.

Riempiuto un cilindro di 300 cm³ con l'acqua da esaminare, si tratta l'acqua con 2 cm³ di una soluzione di carbonato sodico (p. 1 di carbonato cristallizzato e p. 2 di acqua) e 1 cm³ d'una soluzione di idrato sodico (p. 1 di idrato sodico e p. 2 d'acqua); si chiude, si dibatte e si lascia in riposo. Dal liquido chiaro si decantano 100 cm³ e se non è limpido bisogna filtrarne 100 cm³ per filtro lavato. A questi 100 cm³ posti in un cilindro graduato si aggiunge prima 1 cm³ di reattivo di Nessler e se si ha una colorazione più che gialla, si aggiunge un altro centimetro cubo di reattivo. D'altra parte in un altro cilindro eguale si mettono 90 cm³ d'acqua distillata purissima poi cm³ 0,6 della soluzione di carbonato sodico e cm³ 0,3 della soluzione di idrato sodico, poi si riempie con acqua sino al segno; con una pipetta di 1 cm³ divisa in centesimi di cm³, si lascia cadere una certa quantità d'una soluzione titolata, ma diluitissima, di cloruro di ammonio, si aggiunge 1 o 2 cm³ di reattivo di Nessler, si dibatte e dopo alcuni minuti si confrontano i colori dei due cilindri. Del resto si procede come col metodo di Miller.

Se la colorazione è giallo-rossastra scura bisogna prendere 25-50 cm³ del filtrato e diluirlo sino a 100 cm³.

Determinazione delle sostanze organiche. — La determinazione esatta della quantità di materia organica che può contenere un'acqua potabile è operazione lunga, difficile e non sempre esatta coi metodi che si hanno ora. Vi sono delle pessime acque potabili che contengono molta materia organica ed hanno colore giallo o giallognolo, altre ne contengono delle piccolissime quantità, ed altre infine non ne contengono affatto.

La materia organica contenuta nelle acque può essere di natura animale o di natura vegetale, e nei due casi l'importanza è ben diversa; però vi sono materie organiche animali decomposte che hanno pressochè la composizione delle materie vegetali. In generale però è a ritenersi che nelle materie azotate di origine animale vi è più azoto che nelle materie di origine vegetale.

Scaldando al rosso il residuo dell'evaporazione dell'acqua, poi trattandolo con carbonato di ammonio e scaldando di nuovo ma lievemente al rosso, si avrà una differenza di peso che da alcuni si calcola come il peso della materia organica abbruciata. È un metodo questo approssimativo; tanto più che non sappiamo veramente quale sia lo stato di idratazione dei diversi sali a 180°, e specialmente dei composti di magnesio.

Inoltre, come osserva Fresenius, la silice scaccia per l'azione del calore dell'anidride carbonica, che non è più ripresa col trattamento del carbonato ammonico.

Weltzien, nel 1864, propose di dosare la materia organica nel residuo dell'evaporazione dell'acqua, bruciando questo residuo coll'ossido di rame e dosando l'anidride carbonica. È l'analisi organica elementare applicata al dosamento della materia organica nelle acque.

Frankland e Armstrong poco dopo applicarono la combustione al residuo non solamente per dosare il carbonio, ma anche l'azoto della materia organica, e avere così il rapporto C : N tra il carbonio e l'azoto e avere dei dati per giudicare se la materia organica è di origine vegetale o animale. Bisogna prima coll'acido solforoso o col cloruro ferroso eliminare tutta

[illegible] e l'azoto dei nitrati e dei ni-[illegible] che messo in pratica con molta [illegible] risultati; si sono fatte ad esso [illegible] e serie. Anche Kubel e Tie-[illegible] in seconda linea questo processo.

[illegible] della quantità e natura della [illegible] si preferisce: 1° determinare la [illegible] potassico ridotto dalle [illegible] metodo Kubel; 2° dosare il [illegible] col metodo Wolff-Degener-Herz-[illegible] albuminoidea col metodo [illegible] Smith.

[illegible] *delle materie organiche col [illegible] soluzione acida (metodo di [illegible] della ossidabilità o del-[illegible] per bruciare le materie orga-*[illegible] sostanza organica contenuta [illegible] con acido solforico, mediante [illegible] di permanganato potassico e [illegible] di ossigeno consumato.

[illegible] centesimonormale di acido [illegible] 0,63 di acido ossalico cri-[illegible] per litro e una soluzione [illegible] di permanganato: $K^2Mn^2O^8$, con-[illegible] permanganato per litro.

[illegible] acido ossalico avviene secondo [illegible]

$$[illegible] + K^2Mn^2O^8 + 3H^2SO^4 =$$

$$[illegible] + 10CO^2 + 18H^2O.$$

[illegible] atomi di ossigeno che occor-[illegible] cinque molecole di acido ossa-[illegible]

$$[illegible] + O^5 = 10CO^2 + 15H^2O.$$

[illegible] soluzione di permanganato [illegible] permanganato corrisponde a [illegible] cristallizzato: $C^2H^2O^4.2H^2O$ [illegible] ossalico e corrisponde a 0,8 [illegible] di soluzione di permanga-[illegible] di permanganato corri-[illegible] ossalico e a 0,0008 di [illegible] ossidazione.

[illegible] $\frac{N}{100}$ di acido ossalico scio-[illegible] $+ 2H^2O$ in un litro di [illegible] 100 cm³ della soluzione $\frac{N}{10}$.

[illegible] Per preparare la soluzione [illegible] sciolgono 0,32-0,34 di [illegible] cristallizzato, in 1 litro di acqua distillata purissima. Per stabilire esattamente il titolo della soluzione di permanganato si mettono 20 cm³ di soluzione ossalica in un matraccio di 100 cm³, si scaldi verso l'ebollizione, si aggiungano 2 cm³ di acido solforico diluito poi si aggiunga il permanganato sino a colorazione rosea permanente. Se occorrono 20 cm³ di permanganato è segno che la soluzione è ben titolata, ma se occorre un poco meno, ad esempio 19,7, allora bisogna aggiungere un poco d'acqua al permanganato e si verifica con un altro saggio se 20 cm³ corrispondano ai 20 cm³ d'acido ossalico.

Occorre inoltre dell'acido solforico diluito preparato con 1 volume di acido puro e 3 volumi d'acqua.

Si procede nel modo seguente: si prendono 100 cm³ di acqua, si aggiungono 5 cm³ di acido solforico, si fa bollire per 5 minuti e si aggiunge 10 cm³ di permanganato. La materia organica si è ossidata ed ha consumato una certa quantità di permanganato; il liquido rimane colorato in roseo.

Ciò fatto si aggiungono 10 cm³ di acido ossalico titolato che reagirà col permanganato in eccesso ed il liquido rimane scolorato. Allora si titola col permanganato l'acido ossalico dei 10 cm³ che non è stato ossidato e questo rappresenterà il permanganato corrispondente all'ossigeno consumato. Se ora sono occorsi, ad esempio, 6 cm³ di permanganato avremo $10 - 6 = 4$ cm³ di permanganato che ha servito alla ossidazione della materia organica e quindi: $0,0008 \times 4 = 0,0032$ sarà l'ossigeno consumato dalla materia organica contenuta in 100 cm³ di acqua e cioè 0,032 per 1 litro d'acqua.

Una causa di errore si ha se l'acqua contiene dei nitriti e dell'ammoniaca. Dalla quantità dosata di acido nitroso si calcola la quantità di permanganato da sottrarre; per p. 1 di acido nitroso p. 1,66 di permanganato. Nel caso dell'ammoniaca può essere prima scacciata per ebollizione.

Secondo le ricerche di Scoupevsky (1896) l'ossidazione delle materie organiche in soluzione alcalina è più completa che non in soluzione acida, col permanganato di potassio.

2) *Metodo Wolff-Degener-Herzfeld pel dosamento del carbonio organico nelle acque* (1). — Il carbonio delle sostanze organiche non volatili sciolte nell'acqua, si può dosare trasformandolo in CO^2 mediante l'ebollizione prolungata con acido solforico e bicromato potassico. Wolff ha approfittato di questo modo di comportarsi del carbonio per la determinazione del carbonio nelle sostanze umiche, e Degener ha fondato su questa proprietà un metodo per la determinazione del carbonio nelle sostanze organiche esistenti nelle acque impure, metodo che Degener e Maercker usarono poi con successo in una

(1) [illegible], *Untersuchung des Wassers*, 1889, pag. 247.

[illegible]

Quando si è preparato il pallone A nel modo già detto, si pongono 50-60 cm³ di una miscela composta di 3 vol. di acido solforico concentrato e 2 vol. [illegible] nell'imbuto sferico *b*, si chiude col tappo, [illegible] il rubinetto di vetro e si lascia scolare [illegible] l'acido solforico in A. Per mezz'ora si [illegible] la temperatura del liquido a 50°-55° [illegible] mezz'ora si riscalda fino a ebullizione [illegible] che si lascia bollire per 5-10 minuti. [illegible] si aspira aria, priva di acido [illegible] per circa 10 minuti, e dopo 20 minuti [illegible] apparecchio a potassa; l'aumento di peso dà [illegible] di acido carbonico che si è ottenuto dalle [illegible] non volatili in soluzione neutra [illegible] esistenti nell'acqua.

[illegible] che 44 di CO^2 contengono 12 di C è [illegible] di carbonio corrispondente alle sostanze [illegible] volatili esistenti in 1 litro d'acqua.

[illegible] dei risultati dell'applicazione del [illegible] riporta i due casi seguenti, di [illegible] acqua poco buona e di un acqua buona.

I. — [illegible] d'acqua fornirono per concentrazione [illegible] da cui i primi 100 cm³ ridussero [illegible] di permanganato potassico ossia assorbirono [illegible] di ossigeno. La seconda parte del [illegible] permanganato potassico.

[illegible] quindi piccole quantità di composti [illegible] in soluzione neutra.

[illegible] dopo l'evaporazione con[illegible] descritta, su 15 cm³ circa, per [illegible] di potassio e acido solforico, [illegible] di acido carbonico.

[illegible] non volatili coll'evaporazione, [illegible] in 1 litro di acqua, contengono [illegible]

$$\frac{[illegible]}{[illegible]} = [illegible] \text{ mgr. di carbonio.}$$

II. — [illegible] cm³ d'acqua fornirono per concentrazione [illegible] un distillato che non ha [illegible] sul permanganato potassico.

[illegible] dunque composti organici [illegible] in soluzione neutra.

[illegible] circa cm³ 15, e per ossidazione [illegible] potassico e acido solforico, [illegible] di acido carbonico.

[illegible] organiche non volatili in soluzione [illegible] in 1 litro di d'acqua, contengono dunque: $\frac{[illegible]}{[illegible]}$ = [illegible] mgr. di carbonio.

[illegible] — Metodo Wanklyn (1), Chapman e Smith. — Si dà il [illegible]

---

(1) *Wanklyn J. Alfred, distinto chimico inglese, nato nel 1834 in Ashton-under-Lyne presso Manchester, professore di Chimica nel George's Hospital e nella Roy. Institution. Diede un metodo di sintesi degli acidi organici per l'azione dell'ossido di carbonio sui composti del sodio coi radicali alcoolici; studiò* l'azione dell'acido jodidrico sulla mannite; fece delle ricerche sugli eteri, sui joduri alcolici, sulla ossidazione delle sostanze organiche col permanganato potassico (con Gamgee), sulla densità dei vapori, ecc. Scrisse vari libri sull'analisi delle materie alimentari (*Milk-Analysis*; *Bread-Analysis*; *Air-Analysis*, ecc.).

nome di azoto albuminoideo all'azoto che si ottiene sotto forma di ammoniaca ossidando le sostanze organiche dell'acqua con soluzione alcalina di permanganato potassico.

Secondo Wanklyn, Chapman e Smith, le sostanze organiche azotate per ossidazione col permanganato potassico in presenza di potassa caustica sviluppano il loro azoto in forma di ammoniaca. Secondo però le osservazioni di Frankland e di altri chimici, in queste condizioni non tutto l'azoto passa allo stato di ammoniaca. Veramente questo metodo dà una proporzione di azoto un po' minore del vero, ma però dà risultati abbastanza costanti ed è raccomandato anche per la sua semplicità. Le ricerche di Preusse hanno dimostrato che l'urea dà il 95 % dell'azoto totale, la leucina 100 %, la tirosina 81,8 %, l'acido aspartico 92,3 %; altre materie azotate dànno meno azoto.

Sullo stesso campione di acqua si possono fare separatamente la determinazione dell'azoto ammoniacale e dell'azoto albuminoideo; colla semplice distillazione si scaccia prima l'ammoniaca che si dosa col metodo colorimetrico Nessler-Miller (V. pag. 160), poi sul residuo far agire il permanganato potassico e potassa caustica, distillare, raccogliere e dosare l'ammoniaca collo stesso metodo colorimetrico.

A 500 cm^3 di acqua si aggiungono 3 cm^3 di soluzione di carbonato sodico, poi si distillano rapidamente entro storta ben pulita e lavata (fig. 119) o uno degli altri apparecchi (fig. 121). Raccogliendo i primi 50 cm^3 si dosa in essi l'ammoniaca, poi si continua a distillare raccogliendo ancora 50 cm^3 e continuando a distillare sino a che rimangano nella storta circa 300 cm^3. Si lascia raffreddare un poco, poi mediante lungo imbuto si versa nella storta 50 cm^3 della soluzione alcalina di permanganato. Poi si chiude la storta e si continua a distillare. La soluzione alcalina di permanganato deve essere preparata sciogliendo 200 gr. di KOH solida e 8 gr. di permanganato potassico cristallizzato, in 1000 cm^3 di acqua, si fa bollire per circa 15 minuti, poi si versa in un matraccio graduato, e dopo raffreddamento, con acqua distillata pura si completano 1000 cm^3 (Wanklyn). Il liquido che distilla si raccoglie in un cilindro sino al segno 50 cm^3 (C'), poi si cambia e se ne raccoglie ancora 50 cm^3 (C'') in un cilindro eguale e in un terzo cilindro si raccolgono altri 50 cm^3 (C'''). Nei cilindri C', C'' e C''' si dosa l'ammoniaca col reattivo Nessler e soluzioni titolate di cloruro ammonico, come fu detto a pag. 160-161.

Determinazione della durezza totale (permanente e temporanea) - *Saggio di Clark.* — Si dicono *acque dure* quelle acque che contengono una quantità notevole di sali calcari e magnesici; sono invece dette acque *dolci* quando contengono piccole quantità di sali calcari e magnesiaci. Le proprietà delle acque *dure* sono però diverse secondo che i sali calcari o magnesiaci vi si trovano sciolti allo stato di bicarbonato o di solfato e cloruro. Nel primo caso, facendo bollire l'acqua, questa intorbida e lascia depositare del carbonato di calcio o di magnesio insieme:

$$\begin{matrix} CO<^{OH}_{O} \\ \qquad >Ca \\ CO<^{O}_{OH} \end{matrix} = CO^2 + H^2O + CaCO^3$$

mentre i solfati e i cloruri di calcio e magnesio restano sciolti. Dicesi *durezza totale* quella dell'acqua non bollita, *durezza temporanea* quella che scompare coll' ebollizione e *durezza permanente* quella che l'acqua conserva dopo ebollizione.

I solfati terrosi sono i sali più dannosi contenuti nelle acque che debbono servire per l'alimentazione delle caldaie ed altri usi industriali e nei laboratori chimici; formano dei depositi duri, compatti, mentre i carbonati terrosi generalmente formano dei depositi polverulenti che si staccano facilmente. Di due acque contenenti la stessa quantità di calcio e magnesio sarà preferibile quella che contiene questi due metalli sotto forma di carbonati che non di solfati. Perciò è molto interessante spesso di conoscere non solo la durezza *totale* di un'acqua, ma anche la durezza *temporanea* dovuta ai bicarbonati terrosi e la durezza *permanente* dovuta principalmente ai solfati terrosi ed alle volte anche a cloruri terrosi.

Il principio sul quale si fonda il saggio di Clark (1) è il seguente: « Se si tratta un determinato volume d'acqua con una soluzione alcolica di sapone si ha un precipitato di saponi calcari e magnesiaci e bisogna aggiungere tanto sapone sino a che tutti i sali di calcio e di magnesio siano completamente decomposti e precipitati. La fine dell'operazione si riconosce alla formazione di schiuma persistente che si forma dopo agitato il liquido ».

I saponi di calcio e di magnesio sono insolubili nell'acqua, e dibattuti con questa non fanno schiuma; invece i saponi alcalini sono solubili nell'acqua e dibattuti con questa fanno schiuma permanente. Un

(1) Clark Thomas, nato nel 1801 in Ayr, morto nel 1867. Prima chimico nella fabbrica Tennant a Glasgow, poi Lettore di Chimica nel Glasgow Mechanics Instit.; dottore in Medicina nel 1831, poi professore nel Mareschal College in Aberdeen. Propose il suo metodo di saggio delle acque (*Examin. of water for towns*, ecc.) nel 1847, specialmente per l'analisi delle acque destinate ad alimentare le caldaie a vapore.

Fece inoltre delle ricerche sui fosfati e arseniati di sodio, sulla produzione dei cianuri, sulla ricerca dell'arsenico, ecc.

sale di calcio ad esempio reagisce nel modo seguente collo stearato di potassio:

$$CaCl^2 + 2C^{18}H^{35}O.OK = 2KCl + Ca(C^{18}H^{35}O^2)^2.$$

Se dunque versiamo nella soluzione del sale di calcio una soluzione di sapone alcalino non si avrà schiuma permanente sino a che tutto il sale calcare non sarà precipitato, ma una volta tutto precipitato questo, la più piccola quantità del sapone alcalino messa in eccesso produrrà per agitazione del liquido una schiuma permanente. La *durezza temporanea* corrisponde ai bicarbonati (e in parte al cloruro di magnesio che coll'ebollizione si decompone), cioè è la differenza fra la *durezza totale* e la *durezza permanente*.

Clark nel 1850 indicò un metodo semplice e rapido per determinare i sali calcari e magnesiaci mediante la *soluzione di sapone;* non presenta l'esattezza degli altri saggi chimici, ma in molti casi può servire a giudicare se un'acqua è potabile o no. Questo saggio fu poi denominato *saggio idrotimetrico*.

L'inconveniente principale di questo metodo è che non si è ancora d'accordo nei vari paesi sul valore da darsi al cosidetto *grado di durezza* o *grado idrotimetrico*. In Francia il grado di durezza è rappresentato da 1 p. di *carbonato di calcio* (o la corrispondente quantità di sali magnesiaci) contenuta in 100,000 p. di acqua, cioè 0,010 di $CaCO^3$ in 1000 p.; in Inghilterra invece il grado idrotimetrico corrisponde a 1 p. di $CaCO^3$ in 70,000 di acqua (numero dei grani in un gallone) e in Germania invece 1 p. di ossido di calcio (CaO) in 100,000 p. di acqua. Ora essendo il peso molecolare del carbonato di calcio = 100 e quello della calce = 56 si avrà:

Grado francese	Grado inglese	Grado tedesco
1	0,70	0,56
1 p. di $CaCO^3$ in 100,000 p. d'ac.	1 p. di $CaCO^3$ in 70,000 p. d'ac.	1 p. CaO in 100,000 p. d'ac.

Per fare questo saggio occorre un liquido titolato contenente una nota quantità di cloruro di calcio o la corrispondente quantità di cloruro di bario, e una soluzione titolata di sapone.

Soluzione titolata di cloruro di bario. — Si prepara sciogliendo nell'acqua una quantità di cloruro di bario cristallizzato $BaCl^2 + 2H^2O$ (= 244) corrispondente a una molecola di CaO (= 56) sapendo che:

$$\underbrace{CaO}_{(56)} : \underbrace{(BaCl^2 + 2H^2O)}_{(244)} = 0{,}12 : 0{,}523.$$

Si sciolgono 0,523 gr. di cloruro di bario puro e secco in tanta acqua distillata sino a 1 litro; il che corrisponde a 0,120 di CaO in un litro; così 100 cm³ di questo liquido contengono tanto cloruro di bario corrispondente a 12 mgr. di calce (CaO), cioè a 12 gradi idrotimetrici tedeschi.

La *soluzione di sapone* si prepara facendo rammollire a b. m. 150 p. di sapone di piombo (empiastro diachilon), aggiungendovi 40 p. di carbonato potassico puro e mescolando sino a massa omogenea, entro mortaio. Si rimescola bene la massa con alcol concentrato, si lascia depositare, si filtra, poi il filtrato si distilla per separare l'alcol ed il residuo lasciato dall'alcol si dissecca a b. m.; 20 p. di questo sapone di potassa si sciolgono in 1000 p. di alcol di 0,9213 densità ossia a 56 %.

Per verificare il titolo della soluzione di sapone si versano 100 cm³ della soluzione di cloruro di bario

Fig. 123. — Boccia per idrotimetria.

in una boccia cilindrica di 200 cm³ (fig. 123) che ha un segno indicante 100 cm³ e con un buretta vi si versa la soluzione di sapone sino a che scuotendo fortemente la boccia si formi uno strato denso di schiuma che persiste 5 minuti almeno alla superficie del liquido. Si versa prima la soluzione di sapone in grande quantità, poi a poco a poco e a goccia a goccia e dopo ogni aggiunta agitando il liquido. Si faccia l'agitazione della boccia chiusa, dall'alto in basso verticalmente. Se la soluzione di sapone è ben preparata, ne occorrono meno di 45 cm³ per 100 cm³ della soluzione baritica; si fa un secondo saggio di controllo, poi si diluisce la soluzione di sapone con alcol a 56 % sino a che 45 cm³ siano esattamente necessari per produrre la schiuma persistente. Così 45 cm³ della soluzione di sapone corrispondono a 12 gradi idrotimetrici.

Riportiamo la Tabella seguente di Faisst e Knauss ottenuta con esperienze dirette (1).

Soluzione di sapone impiegata	Gradi di durezza
3,4 cm³	0,5
5,4 »	1,0
7,4 »	1,5
9,4 »	2,0

(1) *Ladenburg's Handw. der Chem.*, t. XIII, pag. 98.

Una differenza di 1 cm^3 di sapone = 0,25 grado i durezza:

11,3 cm^3	2,5
13,2 »	3,0
15,1 »	3,5
17,0 »	4,0
18,9 »	4,5
20,8 »	5,0

Una differenza di 1 cm^3 di sapone = 0,26 grado i durezza:

22,6 cm^3	5,5
24,4 »	6,0
26,2 »	6,5
28,0 »	7,0
29,8 »	7,5
31,6 »	8,0

Una differenza di 1 cm^3 di sapone = 0,277 grado i durezza:

33,3 cm^3	8,5
35,0 »	9,0
36,8 »	9,5
38,4 »	10,0
40,1 »	10,5
41,8 »	11,0

Una differenza di 1 cm^3 di sapone = 0,294 grado di durezza:

43,4 cm^3	11,5
45,0 »	12,0

Una differenza di 1 cm^3 di sapone = 0,31 grado di durezza.

Se l'acqua da esaminare ha un grado idrotimetrico superiore a 12° bisogna diluirla con acqua; 10 cm^3 si diluiscono a 100 cm^3 con acqua distillata.

Dalla tabella precedente si vede che il grado di durezza non è esattamente proporzionale alla quantità di sapone impiegato; il grado di durezza corrispondente a 1 cm^3 di soluzione di sapone è più piccolo in principio e va man mano aumentando.

Per determinare in un'acqua la durezza totale si procede nel modo seguente: in un tubo da saggio si versano 20 cm^3 dell'acqua da esaminare, si tratta con 6 cm^3 della soluzione di sapone e si agita; il liquido potrà diventare solamente opalino oppure torbido o anche dare un vero precipitato. Secondo i risultati di questo saggio si diluirà più o meno l'acqua. Se si ha un semplice liquido opalescente è segno che l'acqua è dolce e si esamina tale e quale; se si ha un intorbidamento forte si diluisce con un egual volume d'acqua, e se si ha proprio un precipitato si diluisce 10 cm^3 con 90 cm^3 di acqua. Se nel saggio preliminare scuotendo il tubo si nota alla superficie del liquido una pellicola schiumosa è indizio che i sali di magnesio sono predominanti, ed in questo caso è necessario diluire molto l'acqua prima di fare il saggio idrotimetrico.

Si opera con 100 cm^3 di acqua (tale e quale o diluita) entro la boccia di 200 cm^3 sovraccennata; con una buretta vi si versa la soluzione di sapone e dopo ogni aggiunta si dibatte il liquido e si cessa di aggiungere il sapone quando si ha schiuma permanente. Come si è già detto, si versa prima per molti cm^3 ogni volta, poi a cm^3. Si fa poi un secondo saggio e tenendo conto del risultato precedente si versa in una volta quasi tutta la quantità di sapone occorrente, poi si coglie il termine della reazione versando il sapone a goccia a goccia.

La concentrazione dell'acqua è conveniente quando si impiega 20-45 cm^3 di sapone per 100 cm^3 di acqua; non si deve mai adoperare più di 45 cm^3 di sapone sia perchè la tabella è costruita sino a questo punto, sia perchè con acqua più ricca di sali calcari si avrebbero dei fiocchi di saponi calcari che sarebbero di ostacolo alla schiuma permanente. Letto sulla buretta il numero dei cm^3 di soluzione di sapone occorsa si trova il grado di durezza nel modo seguente: se il numero dei cm^3 di sapone adoperato è compreso nella tavola, per esempio 35,0, si ha direttamente il grado di durezza che è 9,0 supposto che si sia operato direttamente sull'acqua sempre diluita; ma se si ha un numero di cm^3 di sapone che non si trova nella tavola, si calcola nel modo seguente: si prende il grado di durezza che corrisponde al numero intero più grande dei cm^3 che si avvicina più o meno di quello trovato e vi si aggiunge il prodotto della differenza tra questi due numeri moltiplicata pel numero dei gradi idrotimetrici corrispondente alla differenza di 1 cm^3 di sapone. Se, ad esempio, si fosse trovato 35,5 cm^3 di sapone, il grado idrotimetrico sarebbe 9,147 perchè:

35 cm^3 della soluzione di sapone = 9,0 gradi
35,5 — 35 = 0,5 che × 0,294 = 0,147
Durezza reale 9,147

Altro esempio: siasi trovato 27,4 cm^3; la differenza più piccola è con 28,0 quindi si avrà:

$$28{,}0 - 27{,}4 = 0{,}6;$$

ma in questa colonna 1 cm^3 di soluzione di sapone corrisponde a 0,277 di durezza e quindi avremo:

28 cm^3 della soluzione di sapone = 7,000
28 — 27,4 = 0,6 che × 0,277 = — 0,166
6,834

È chiaro che in questo caso essendo 27,4 più vicino a 28 che non a 26,2 si deve sottrarre e non aggiungere come nel primo caso.

L'aggiungere al numero inferiore o il sottrarne dal numero maggiore dà presso a poco lo stesso risultato, come ad esempio:

Siano 21 cm^3 di sapone impiegato: si avrà:

28,8 cm^3 sapone 5,000
21—20,8=0,2 cioè 0,2×0,26=0,052 0,052
Durezza = 5,052

oppure:

22,6 cm³ sapone	5,500
$22,6 - 21 = 1,6 \times 0,277 = 0,4432$	
gradi da sottrarre	— 0,443
Durezza =	5,057

È chiaro che se si è dovuto diluire a metà, a un terzo o a un decimo l'acqua, bisognerà moltiplicare il risultato ottenuto per due, per tre o per dieci.

Si trasformeranno i gradi di durezza tedeschi in gradi francesi tenendo conto che:

$$0,56 : 1 = 1 : x$$
$$x = 1,786$$

cioè moltiplicando i gradi tedeschi per 1,7857 e viceversa si trasformeranno i gradi francesi in gradi tedeschi dividendo i primi per 0,56.

Si trasformeranno i gradi di durezza tedeschi in gradi inglesi tenendo conto che:

$$0,56 : 0,70 = 1 : x$$
$$x = 1,25$$

cioè moltiplicando i gradi tedeschi per 1,25; e viceversa si trasformeranno i gradi inglesi in gradi tedeschi dividendo i primi per 0,70.

Durezza permanente e temporanea. — Entro matraccio di un litro si fanno bollire 500 cm³ di acqua per circa mezz'ora o un'ora avendo cura di sostituire l'acqua evaporata coll'aggiunta di tempo in tempo di acqua distillata; dopo raffreddamento si versa l'acqua in una boccia graduata di 500 cm³, si lava il matraccio con poca acqua distillata e si termina di riempire sino al segno dei 500 cm³. Si agita, poi si lascia in riposo; attraverso un filtro secco si filtrano 100 cm³ oppure 50 cm³ o anche 25 cm³ e su questi si determina la durezza, come fu detto nel caso della durezza totale.

La differenza fra la durezza totale e la durezza permanente ci dà la *durezza temporanea*.

Riassunto o esposizione dei risultati analitici. — Terminata l'analisi bisogna riassumerne i risultati in una tabella dalla quale si scorga a colpo d'occhio la proporzione dei diversi componenti le acque.

Generalmente nelle tabelle che si dànno della composizione delle acque potabili i diversi componenti vi figurano in parte nella forma in cui furono determinati nell'analisi, in parte sotto forma convenzionale; ad esempio, i valori del *cloro* possono essere calcolati o come cloro libero (Cl) o come acido cloridrico (HCl) o come cloruro di sodio (NaCl); l'acido solforico può essere calcolato o come anidride SO^3 o come acido H^2SO^4 o come jono SO^4.

Molti dànno ancora i risultati delle analisi calcolando gli elementi nella forma salina come si supponeva abbiano da esistere in soluzione secondo le vecchie teorie sull'affinità. Se si ammette la teoria della dissociazione elettrolitica non si dovrebbe più parlare di cloruro di sodio, di solfati, di carbonati alcalini, ma semplicemente dei joni sodio, potassio, SO^4, CO^3, ecc. Questo ammettiamo anche noi; ma s'intende però che pur ammettendo in una soluzione ad esempio il jono calcio ed il jono SO^4 le reazioni corrispondono come se vi fosse sciolto il solfato di calcio; aggiungendo ad esempio dell'alcol si cambiano le condizioni di solubilità ed il solfato di calcio precipita. Indipendentemente da queste idee si suole ancora pel potassio, sodio, calcio, magnesio calcolare i risultati come ossidi: K^2O, Na^2O, MgO e CaO; così pure per gli acidi ossigenati si calcolano come *anidridi*, cioè: SO^3, SiO^2, P^2O^5, CO^2. Sarebbe però desiderabile una esposizione di risultati uniforme ed ammettere senz'altro gli elementi: K, Na, Fe, Ca, Mg, ed i residui: SO^4, SiO^3, PO^4, CO^3, come proposero Than nel 1865 e poi Ostwald nel 1890. Per l'acido nitrico e per l'acido nitroso si calcola la quantità dell'azoto corrispondente.

I risultati definitivi possono essere riferiti a 1 litro d'acqua oppure a 100,000 parti, come proposero Kubel e Tiemann. Ma, giustamente osserva Fresenius, è meglio riferire i risultati a 1 litro d'acqua, unità a cui si è abituati in tanti altri casi. Il che equivale ad esprimere i numeri in milligrammi riferiti a 1,000,000 di parti o milligrammi che sono poi 1 litro.

Secondo la Commissione dei chimici inglesi ed americani i risultati delle analisi delle acque potabili debbono essere così espressi:

Per 100,000 *parti:*

Totale di materie solide { *a*) in sospensione; *b*) in soluzione;
Carbonio organico;
N organico:
Quantità di O consumato per ossidazione con permanganato K;
NH^3 per ebollizione con Na^2CO^3;
NH^3 per ebollizione con $KMnO^4$ in soluzione alcalina;
N in forma di nitrati e nitriti;
Cloro;
Durezza { temporaria; permanente; totale;

I risultati di un'analisi completa di acqua possono più esattamente essere esposti, secondo noi, nel modo seguente (V. Tabella a pagina seguente).

N. B. Quando le acque contengono piccolissime quantità di residuo solido il dosamento delle sostanze segnate con (*) hanno molto minore importanza per stabilire la potabilità; bastano i saggi qualitativi.

l prelevamento	......
enza dell'acqua	......
atura { dell'aria	......
atura { dell'acqua	......
....	......
enza	......
....	......
....	......
dopo 6-8 giorni	......
e al tornasole	......
in 1,000,000 *di parti* *illigrammi in* 1 *litro*:	
sospese { minerali	......
sospese { organiche	......
sospese { Totale	......
Sostanze sciolte:	
secco a 100°	......
secco a 180°	......
calcinato al rosso (poi trat- ito con carbonato di am-)	......
di peso alla calcinazione o ize volatili (comprese ma- organiche)	......
iento od altri fenomeni os- i durante la calcinazione	......
lel residuo a 100°	......
lel residuo a 180°	......
el residuo calcinato	......
l)	......
lfidrico (H^2S)	......
solforico (SO^4)	......
fosforico (PO^4)	......
silicico (SiO^3)	......
Ca)	......
(Mg)	......
a)	......
mbinato al cloro	......
(K)	......
i alluminio + ferro, ecc.	......
rroso	......
i nitrati	......
i nitriti	......
ll'ammoniaca o sali ammo- i secondo Miller	......
buminoideo secondo Wan- Chapman e Smith	......
organico secondo Wolff- er-Herzfeld	......
lità od ossigeno consumato, lo Kubel	......
ossici	......
(in gradi schi) { temporaria	......
(in gradi schi) { permanente	......
(in gradi schi) { totale	......
totale trovata direttamente in gradi francesi)	......
col metodo Mohr	......
in { CO^2	......
in { O	......
in { N	......
carbonica { totale	......
carbonica { combinata	......
carbonica { semicombinata	......
carbonica { libera	......

Crediamo utile terminare questo capitolo indicando le Opere che più utilmente si possono consultare intorno all'esame delle acque potabili, oltre, s'intende, le Memorie originali nei vari giornali scientifici:

Frankland, *Water-Analysis.* London 1880.

A. Wanklyn e E. T. Chapman, *Water-Analysis. A practical treatise on the examination of potable water.* La 1ª edizione, del solo Wanklyn, è del 1868 e l'ultima del 1896. — Di questo libro furono fatte molte edizioni.

Watts H., *A Dictionary of Chemistry,* vol. V. pag. 1016 e seg. Qui si trovano ricordate molte ricerche sulle acque potabili, specialmente dei chimici inglesi, anteriormente al 1868; tra cui il *Report on the Chemical Quality of the Metropolitan water Supply* di Graham, Miller e A. W. Hofmann, nel *Quart. Journ. Chem. Soc. Lond.*, vol. IV.

F. Fischer, *De l'essai des eaux potables* (*Mon. Scient.*, 1874) e *Das Wasser, Seine Verwendung, Reinigung* ecc., 2ª ediz.

R. Fresenius, *Traité d'analyse chimique qualitative et quantitative.*

Kubel-Tiemann's, *Anleitung zur Untersuchung von Wasser.* — Di quest'opera importantissima furono fatte quattro edizioni di cui le due ultime da Tiemann e Gärtner col titolo: *Die Chemische und Mikroscopisch-Bakteriologische Untersuchung des Wassers,* 1889 e 1893.

Ohlmüller W., *Die Untersuchung des Wassers,* 1894. — Contiene una discreta bibliografia per la parte micrografica.

Reichardt, *Guide pour l'analyse de l'eau.* Paris 1876, trad. par Strohl.

Supplemento Annuale all'Enciclopedia di Chimica, diretto dal prof. Guareschi. — Le annate 1885-1889 e 1895 contengono estesi e completi articoli del prof. Sostegni e del prof. A. Funaro, specialmente riguardo l'*analisi chimica* e la *depurazione delle acque,* e del prof. Maggiora, riguardo l'*esame microscopico e batteriologico delle acque.* In questi articoli sono raccolte le analisi delle acque potabili delle principali città italiane.

Fr. Mauro, R. Nasini e A. Piccini, *Analisi chimica delle acque potabili della città di Roma,* 1884. — Vi è la bibliografia quasi completa sino al 1883, cui fa seguito la *Relazione sulle analisi chimiche delle acque del sottosuolo di Roma,* di Fr. Marino-Zuco e G. Fabris, 1885.

G. Musso, *Compendio di Idrologia igienica. Acqua potabile di Torino* (*Suppl. Ann. all'Enciclop. di Chimica,* 1895). — Lavoro importante non solo per l'acqua potabile di Torino, di cui sviscera la questione, ma per l'acqua potabile in genere.

G. Roster, *Dei criteri per giudicare la potabilità di un'acqua* (*L'Ingegneria Sanitaria,* 1893).

Acque minerali.

Sono acque che non possono adoperarsi per gli usi ordinari della vita e contengono, sciolte, delle sostanze solide o gassose in tale quantità da renderle sapide ed esercitare sull'economia animale un'azione sensibile che è in rapporto colla natura delle sostanze sciolte. Possono contenere molte sostanze che non si riscontrano nelle buone acque potabili, quali i joduri, i bromuri, l'acido borico, l'acido solfidrico, ecc. Possono essere *acque minerali* anche certe acque in cui la quantità delle materie è piccola, come nelle acque potabili, ma la natura delle sostanze o della sostanza sciolta è tale da rendere l'acqua non propria agli usi ordinari, ma utile in Terapeutica; tali sono alcune acque solfuree, ecc., in cui il principio attivo è il gas acido solfidrico: H^2S.

Le acque minerali che alla sorgente hanno una temperatura superiore a 20°-25° si dicono *acque termali*.

Nelle acque minerali possono trovarsi delle materie organiche, quali il gas metano e petrolî, gli acidi crenico e apocrenico di Berzelius, gli *acidi propionico* e *butirrico*, dovuti a putrefazione o fermentazione di sostanze organiche del suolo.

I gas che si possono trovare sciolti nelle acque minerali sono: anidride carbonica, azoto, argon, ossigeno, metano e altri idrocarburi dei petrolî, acido solfidrico, ossisolfuro di carbonio: (COS).

Le acque minerali si classificano secondo la natura dei loro più importanti componenti. Noi le distinguiamo in 10 Gruppi.

1° Gruppo. - **Acque acidule:**

Acidule-alcaline, come ad esempio quelle di Seltz;
» calcari (Pyrmont);
» siliciche (Geyser d'Islanda);
» ferruginose (Spa).

Queste acque contengono almeno 500 cm³ di CO^2 libero in 1000 cm³ di acqua, e può arrivare anche a 2500 cm³.

2° Gruppo. - **Acque alcaline.** — Sono ricche di CO^2 e di bicarbonati alcalini:

a) *Alcaline-acidule* (Vals). Possono contenere da gr. 0,7 a gr. 7,3 di $NaHCO^3$;

b) *Alcaline clorurate.* Possono contenere 0,5-4,6 ‰ di NaCl e 1-12 ‰ di $NaHCO^3$ e 500-1500 cm³ di CO^2;

c) *Alcaline-saline.* Contengono Na^2SO^4, $NaHCO^3$, NaCl, CO^2, come ad esempio l'acqua *bicarbonato-sodico-calcare* del Riguardo presso Cassiano.

3° Gruppo. - **Acque terrose e calcari:**

a) *Bicarbonate,* che contengono bicarbonato di calcio: $CaH^2(CO^3)^2$;

b) *Solfate,* che contengono: $CaSO^4$;

c) *Bicarbonate e solfate,* che contengono bicarbonato e solfato di calcio e anche, come le precedenti, dell'acido carbonico libero. Esempio l'acqua di Contrexeville, che contiene:

CO^2 libero	2,50 ‰
$CaSO^4$	1,15
$CaH^2(CO^3)^2$	1,46

4° Gruppo. - **Acque solfate** (dette anche **amare** o **saline** o **purgative**). — I loro componenti principali sono il solfato di magnesio, il solfato di sodio e il cloruro di sodio e spesso anche il solfato di calcio e il cloruro di magnesio.

Fra queste acque va ricordata quella di Saint-Vincent in Valle d'Aosta; essa contiene:

Anidride carbonica . .	cm³	1800
Solfato di sodio. . . .	gr.	8,36 ‰
Carbonato di sodio . .	»	1,18
Cloruro sodico	»	0,50
Carbonato di ferro . .	»	0,02 ecc.

Appartengono a questo gruppo le acque di Püllna e Sedlitz in Boemia, Hunyadi-Jânos, Victoria, Attila. L'acqua Hunyadi-Jânos in 1000 p. contiene:

Solfato di magnesio	24,350
» di sodio	22,551
Cloruro di sodio	1,300
Na^2CO^3	0,796
Ossido di ferro	0,002
» di alluminio . . .	0,002
Acido silicico	0,001
K^2SO^4	0,084
	49,086
CO^2 libero e combinato . .	0,522

5° Gruppo. - **Acque clorurate.** — Queste acque contengono spesso anche del bromuro e del joduro di sodio. Si distinguono in:

a) *Salate*
- *calde.* Sono ricche di cloruro di sodio (Kissingen);
- *fredde.* Contengono anche del litio (Kissingen);

b) *Salate, jodurate e bromurate* (Castrocaro);

c) *Clorosolfate* (Carlsbad).

6° Gruppo. - **Acque jodurate e bromurate.** — Si dicono anche *solfojodiche* o *solfobromiche.* Appartengono a questo gruppo: l'*acqua jodica di Valle*

esso *Voghera*, che secondo un'analisi di
contiene in 1000 p.:

ıro di sodio	61,54
di calcio	1,03
ro di magnesio	1,34
ıto di calcio	0,14
onato di calcio	0,81
» di magnesio . . .	0,16
e	0,02
lo di ferro, alluminio, materie organiche, ecc. . . .	0,48

ı *di Salsomaggiore* è ricca anch'essa di
omuri e cloruri.

ı di St-Moritz in Svizzera, secondo le
Husemann, contiene *borato di sodio*,
oduri e fluoruri, *citrato di sodio*, *arsenico*,
ie (traccie).

ı della sorgente Woodhall presso Lincoln
ma in joduri e bromuri. Secondo Wanklyn
odo *libero* ed è perciò colorata in bruno.
ed anche col CS^2 senz'altro si riconosce

cque jodobromurate quelle di Abano, Ca-
Poretta, Rivanazzano, Mirodulo, ecc.

ɪppo. - **Acque solfuree** (impropriamente
orose). — Le acque solfuree contengono
solfidrico libero o allo stato di solfuro
di solfuro di calcio.

que solfidriche. Sono generalmente fredde.
ıo solamente H^2S ma quasi sempre con
Na^2SO^4. Contengono da 4 a 60 cm³ di
e anche sino 160 cm³.

este è l'acqua di *S. Genesio* presso Casta-
circondario di Torino. Quest'acqua oltre
lfidrico, in proporzioni tali che si può bere
, contiene anche un poco di joduri e di

cque *solfidriche-clorosolfate* generalmente
quella di Aquisgrana (Aix-la-Chapelle).
ue solfuree, contenenti Na^2S, CaS e H^2S
media queste acque contengono 0,01-0,02
l *maximum* 0,08 ‰. Sono generalmente
i sono le acque di Barèges, di Calliano nel
o di Casale, le acque *solforate sodiche* di
l'acqua *solforata calcare* presso Voltri, di
(62,7 cm³ di H^2S per litro), Poretta
H^2S^1), Trescorre Balneario (55,9), Vi-
8), Valdieri (1,18), Acqui (19,5), S. Lucia
(39,7), Arquà Petrarca (25), Sant' Omo-
amo (33,1), ecc. L'acqua solfurea di Vi-
appartiene alle *solfuree clorurate*, con-
240 di H^2S per litro.

acque *solfuree accidentali* è quella di

8° Gruppo. - **Acque ferruginose**. — In Italia abbondano le acque ferruginose, come ad esempio quelle di Ceresole, di Sant'Andrea di Medesano presso Parma, di Bricherasio, di Acquarossa nel Canton Ticino, ecc.

a) Le acque *carbonato-ferrose* (*aquae chalybeatae*) contengono 0,01-0,08 ‰ di ferro sotto forma di $FeCO^3$. Le più forti ne contengono 0,38 ‰.

b) Acque *ferruginose solfate*. Contengono del solfato ferroso da 0,05 a 4 ‰.

c) *Acque crenate*. Contengono il ferro, almeno in parte sotto forma di *crenato di ferro*.

9° Gruppo. - **Acque arsenicali**. — Sono abbastanza numerose le acque arsenicali le quali si distinguono in:

Acque arsenicali;
» arsenicali-ferruginose;
» arsenicali-rameiche.

Non è ancora accertato in quale stato trovasi l'arsenico nelle acque: pare vi possa esistere allo stato di arseniato sodico o di arseniato di ferro.

Sono arsenicali le acque di La Bourboule, Civillina, Acquarossa, Roncegno, Valdagno, Plombières, Levico, ecc.

Le acque di Levico oltre all'arsenico ed al ferro contengono anche del rame; l'acqua di Levico detta *forte* contiene 0,053 ‰ di $CuSO^4$.

L'acqua Civillina è *ferruginosa-vitriolica-arsenicale* e contiene dell'acido solforico libero. L'analisi di quest'acqua ha dato i risultati seguenti in 1000 p.:

CO^2	0,043
O	0,0024
N	0,1170
Sostanze fisse:	
Cloruro di sodio	0,0445
Solfato di sodio	0,2020
» K	0,1210
» NH^4	0,0137
» Cu	0,8813
» Mg	0,8058
» Al	0,7750
» ferroso	2,5041
» manganese	0,0101
» rameico	0,0019
Arseniato ferrico	0,0078
Acido solforico libero . . .	0,2204
Silice	0,0316

10° Gruppo. - **Acqua del mare**. — Ci limitiamo a dare la composizione dell'acqua del Mare Mediterraneo:

Residuo solido	3,37
Acqua	96,63
	100,00

Il residuo solido in 100 p. contiene:

NaCl	77,07
KCl	2,48
$MgCl^2$	8,76
$NaBr.MgBr^2$	0,50
$CuSO^4$	2,76
$MgSO^4$	8,37
$CaCO^3$ e $MgCO^3$	0,10

Acque minerali artificiali. — Sin dal 1560 (Thurneiser) si ebbe l'idea di fabbricare delle acque che avessero la composizione e la virtù delle acque minerali naturali. I primi tentativi seri si debbono a Priestley nel 1770, poi a F. A. Strune nel 1826. Ora sono numerosissime le fabbriche di acque minerali artificiali, le quali si possono avere sterilizzate, ben conservate, e con proporzioni di componenti anche diverse da quelle naturali e quindi adatte a diversi usi medicinali. Da lungo tempo si usa anche preparare delle miscele saline che imitano i sali delle acque minerali naturali, come ad esempio le seguenti (1):

Acqua di Pyrmont:

Carbonato di litio	0,1
Bicarbonato di sodio	26,0
Solfato di sodio anidro	34,0
Cloruro di sodio	84,0
Solfato di magnesio deacquificato	27,0
» di calcio precipitato	8,0
» di ferro anidro	0,12

Per 10 litri. Giornalmente 2-3 bicchieri.

Acqua di Vichy, sorgente della Grande Grille:

Solfato di potassio	2,0
Cloruro di sodio	2,2
Bicarbonato di sodio	61,0
Solfato di magnesio anidro	0,7
Solfato di calcio precipitato	1,5

Per 10 litri. Giornalmente 3-4 bicchieri.

Sorgente jodosolfurea, Krankenheil (sorgente Bernhard):

Bicarbonato di sodio	5,0
Cloruro di sodio	1,6
Solfato di magnesio anidro	0,35
Joduro di sodio	0,015
Solfuro di sodio	0,5

Questa miscela serve per 10 litri. Un mezzo cucchiaino da caffè per bicchiere; 5-8 bicchieri al giorno.

Sorgente jodosodica, Krankenheil (sorg. Georgen):

Solfato di sodio anidro	0,12
Joduro di sodio	0,015
Solfato di potassio	0,12
Cloruro di sodio	1,1
Bicarbonato di sodio	5,1
Solfato di magnesio	0,35
Solfuro di sodio	0,2

Serve per 10 litri. Un terzo di cucchiaino per bicchiere e 5-8 bicchieri ogni giorno.

Sorgente amara di Hunyadi-János (2):

Solfato di potassio	0,5
Cloruro di sodio	14,0
Bicarbonato di sodio	52,0
Solfato di sodio sfiorito	180,0
» di calcio precipitato	5,0
» di magnesio deacquificato	24,5
» ferroso	0,2

Per 10 litri.

Acqua amara di Pullna:

Solfato di sodio sfiorito	115,0
» di potassio	6,0
Cloruro di sodio	25,0
Bicarbonato di sodio	17,0
Solfato di magnesio deacquificato	190,0
» di calcio precipitato	2,0

Per 10 litri.

Alcune miscele saline per acque minerali artificiali erano inscritte nelle vecchie Farmacopee, come ad esempio la *Pharm. Parm.* del 1858 che ha inscritto: l'*acqua di Seltz artificiale*, l'*acqua di Sedlitz artificiale*, l'*acqua artificiale di Recoaro*, l'*acqua di mare artificiale*.

I limiti e la natura dell'Opera non ci permettono di entrare in maggiori particolari intorno le *acque minerali naturali* ed *artificiali*.

(1) *Salia Aquarum Mineralium* in E. Dieterich, *Neues Pharm. Manual*, 1894, pag. 432.

(2) Composizione ben diversa da quella dell'acqua naturale!

APPENDICE

Analisi volumetrica.

ı. — L'analisi quantitativa per pesata,
ponderale o gravimetrica, consiste nel
i composti i loro componenti, sia allo
sia, il che ha luogo più di frequente,
di un nuovo composto, di composizione
ıta, e nel pesare i prodotti che si otten-
ıttezza maggiore possibile. Il peso del
allo stato libero nel primo caso dà di-
a sua quantità, mentre nel secondo caso,
ı il rapporto quantitativo fra i compo-
ıovo composto, dalla quantità di questo
on semplici calcoli di proporzione la
quelli.
dell'analisi ponderale, quando nell'ese-
i della più scrupolosa esattezza, sono
ande precisione. Ma nella generalità dei
ge operazioni, oltrechè complicate, molto
cune volte apparecchi complicati, grandi
zioni, ad acquistar le quali occorre una
ienza.
spedita, anzi di rapida esecuzione, e nel
nero dei casi suscettibile, senza bisogno
i complicati, anzi sempre con pochi e
i strumenti, di grande precisione, è
detta volumetrica.
io generale su cui questa è fondata con-
ıttoporre le sostanze che si vogliono
rte reazioni caratteristiche (in ciò non
nalisi volumetrica dalla ponderale); nel-
per queste reazioni delle soluzioni d'una
inata (titolo) e nel dedurre dal volume di
ioni impiegato per compiere quelle rea-
della sostanza, di cui si vuol conoscere
servendosi delle leggi note degli equi-
ici (differenza caratteristica dell'analisi
da quella per pesate).
pio varrà a meglio far comprendere la
a queste due maniere d'analisi e nello
a meglio farci intendere la natura della
Abbiasi a determinare quantitativamente
una moneta. Questa determinazione si
re con entrambi i metodi. Per dosarvi
metodo delle pesate si incomincia collo
moneta nell'acido nitrico. Si ottiene così
e azzurra, la quale contiene l'argento
rame e probabilmente a traccia di altri
ssa, convenientemente diluita, e acida per
acido nitrico, che non deve però trovarvisi in grande quantità e al riparo della luce, si versa cloruro di sodio infino a che si formi precipitato. Questo precipitato, sempre al riparo della luce, si lava con acqua pura fino a che le acque di lavatura più non intorbidino col nitrato d'argento, non presentino reazione acida ed evaporate su lamina di platino più non lascino residuo fisso; poi sul filtro stesso, sul quale si è compiuta la lavatura, lo si fa seccare a 100° alla stufa, lo si pone entro crogiuolino di porcellana, si brucia il filtro entro spirale di platino, si uniscono le ceneri al precipitato, si aggiunge qualche goccia di acido nitrico, si scalda il crogiuolo a lieve calore fino a secchezza e poi sino a fusione del precipitato. Si lascia raffreddare entro essiccatore e poi si pesa: dal peso complessivo si sottrae quello noto del crogiuolo e così si verrà in cognizione della quantità del cloruro d'argento, nel quale trovasi tutto l'argento contenuto nella moneta. Dalla quantità del cloruro si dedurrà quella del metallo, essendo noto che l'argento nel cloruro d'argento si trova combinato al cloro nella proporzione di 107,66 a 35,37 o, ciò che equivale la stessa cosa, che p. 143,03 di cloruro d'argento (107,66 + 35,37) contengono p. 107,66 d'argento. Basterà istituire una semplice proporzione:

$$\underbrace{143{,}03}_{AgCl} : \underbrace{107{,}66}_{Ag} :: p : x$$

$$x = \frac{107{,}66 \times p}{143{,}03}$$

nelle quali p rappresenta la quantità di cloruro di argento ottenuta dalla moneta.

Vediamo ora come si possa arrivare allo stesso risultato col mezzo più spedito dell'analisi volumetrica.

Anche in questo caso si scioglie l'argento nell'acido nitrico; si evapora la soluzione a lieve calore a secchezza. Il residuo, costituito da nitrato di rame e d'argento, si scioglie in acqua e la soluzione si tratta essa pure con una soluzione di cloruro di sodio, ma non già con una soluzione qualunque, bensì con una soluzione titolata, ossia con una soluzione contenente una quantità nota di cloruro di sodio. Siccome questo sale, pel cloro che contiene, precipita totalmente l'argento allo stato di cloruro, così dalla quantità nota della soluzione di esso

impiegata verremo a conoscere quella del cloruro di argento formatosi, e da questa la quantità dell'argento in esso contenuto. Suppongasi di aver preparato una soluzione di cloruro di sodio, la quale in un litro (1000 cm³) contenga gr. 58,35 di cloruro di sodio, epperciò gr. 0,05835 per cm³.

Siccome in base all'equazione:

$$\underbrace{NaCl}_{58,35} + AgNO^3 = \underbrace{AgCl}_{143,03} + NaNO^3$$

p. 58,35 di cloruro di sodio contenuti in 1000 cm³ di soluzione precipitano e corrispondono a p. 143,03 di cloruro d'argento, corrispondenti alla loro volta a p. 107,66 di argento, così 1 cm³ della stessa soluzione, ossia la millesima parte di un litro, contenente quindi la millesima parte di 58,35 di cloruro di sodio, ossia gr. 0,05835, precipiterà e corrisponderà a gr. 0,14303 di cloruro d'argento ed a gr. 0,10766 di argento metallico. Perciò dal numero dei centimetri cubi della soluzione di cloruro di sodio impiegati per la totale precipitazione dell'argento allo stato di cloruro, moltiplicato per la quantità di questo e del metallo corrispondente ad ogni cm³, ossia per gr. 0,14303 e per gr. 0,10766, dedurremo la quantità del cloruro d'argento e del metallo che gli corrisponde.

Suppongasi d'aver impiegato per la totale precipitazione dell'argento 400 cm³ di soluzione di cloruro di sodio. La quantità del cloruro d'argento formatosi sarà:

$$\text{gr. } 0,14303 \times 400 = \text{gr. } 57,212$$

e quella dell'argento che gli corrisponde:

$$\text{gr. } 0,10766 \times 400 = \text{gr. } 43,064.$$

Quest'esempio, oltre alla differenza fra le due maniere d'analisi, ci dimostra altresì i vantaggi della volumetrica sulla ponderale. Infatti la determinazione quantitativa del nitrato d'argento, che eseguita con questa esige non meno di mezza giornata, si compie con quella, quando la soluzione titolata di cloruro di sodio sia preparata, appena in un quarto d'ora, senza detrimento dell'esattezza, quando si usino le precauzioni necessarie, di cui faremo cenño più avanti. L'analisi per pesate si distingue nettamente dall'analisi volumetrica per il carattere seguente. Nell'analisi gravimetrica la sostanza da dosarsi deve essere isolata nello stato di purezza più grande o allo stato di combinazione, il che, come abbiamo visto, richiede pazienti e delicate manipolazioni, mentre nelle analisi volumetriche questa separazione è rarissimamente necessaria, e l'operazione può praticarsi in presenza di altre sostanze estranee purchè non esercitino influenza sulla reazione chimica, su cui è basata l'analisi stessa. L'esempio della determinazione dell'argento in una moneta ne è una prova. Questa, oltre all'argento, contiene rame, e può contenere traccie di piombo, d'antimonio, di stagno e di oro. Niuna di queste sostanze modifica la quantità di cloruro di sodio necessaria per la precipitazione dell'argento, mentre se questo metallo deve essere dosato per pesate, si richiedono tutte le lunghe e numerose operazioni di cui abbiamo fatto cenno. Come si vede, nell'analisi volumetrica l'istrumento di misura di volume rimpiazza la bilancia, che s'impiega nell'analisi ponderale, e i pesi molecolari e atomici sostituiscono i pesi ordinari.

Per questi vantaggi, l'analisi volumetrica sostituisce la gravimetrica in tutti quei casi in cui debbonsi eseguire numerose determinazioni quantitative, come nei laboratori industriali, nei laboratori chimici municipali e nei laboratori farmaceutici, specialmente quando si tratta di stabilire la purezza e la bontà dei numerosi composti chimici usati in Terapia. Difatti molte Farmacopee, e tra queste la *Pharm. Uff.*, per stabilire la purezza di molti rimedi, ricorrono a determinazioni volumetriche. La *Pharm. Uff.*, infatti, applica appunto il metodo volumetrico per stabilire la purezza di non meno di 50 sostanze. Si rende quindi necessario che il farmacista conosca questa maniera di analisi e sappia acquistarne la pratica per mettersi in condizione di soddisfare ad uno dei principali suoi doveri. Epperò ne faremo oggetto di studio in questi capitoli.

Degli strumenti dell'analisi volumetrica. — Sia per la preparazione delle soluzioni titolate, sia per il loro uso, si richieggono dei recipienti e strumenti per misurare i volumi dei liquidi, che si preparano o che si adoperano. Questi sono di tre specie e sono i cilindri ed i matracci o palloni graduati o tarati, le pipette e le burette graduate.

I cilindri graduati ed i matracci tarati servono per misurare grandi volumi di liquidi, per diluire soluzioni, ecc. Di cilindri graduati (fig. 124) ve ne hanno di diversa capacità: da 50, 100, 250, 500 e 1000 cm³ di capacità. Quelli di maggior capacità hanno divisione di 10 in 10 o di 5 in 5 cm³, mentre nei più piccoli le divisioni comprendono volumi ancora più piccoli. Essi servono così per misurare delle parti piccole dell'intiero volume. Se ne hanno di due specie di questi cilindri, cioè di quelli che sono destinati a contenere un determinato volume di liquido ed altri che servono per versare da essi un determinato volume. Alcuni sono (fig. 125) muniti di tappo a smeriglio, i quali tornano utili specialmente quando i liquidi, che con esso si misurano, non si adoperano subito, ma si conservano per un tempo più o meno lungo.

Quando si vuol leggere il volume occupato dai liquidi nei cilindri e indicato dalle divisioni, si deve aver cura che essi abbiano una posizione verticale.

non si raggiunge ponendoli sopra un tavolo, iè il suo piano è rarissimamente orizzontale e nente l'asse del cilindro fa angolo retto col fondo nedesimo. Si riesce meglio prendendo l'orlo riore del cilindro fra il pollice e l'indice, alzan-e lasciandolo sospeso in modo che per la gra-prenda posizione verticale. La superficie del do nel cilindro non è piana, ma forma un me-, la cui parte più bassa indica lo stato del do nel cilindro. Un piano orizzontale, il quale

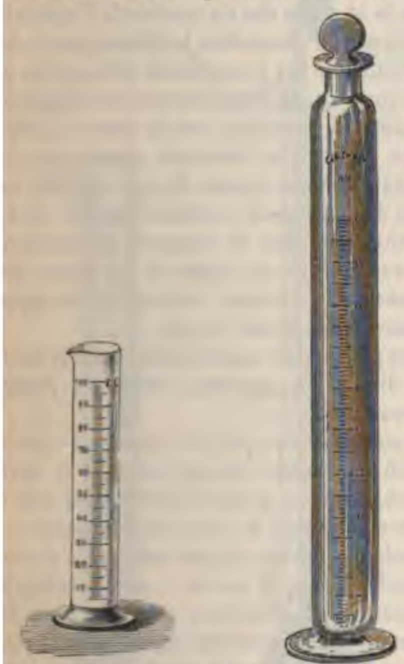


Fig. 124. Fig. 125.
Figg. 124 e 125. — Cilindri graduati.

posto entro il cilindro in posizione verticale per lo che sia tangente della curva del menisco, taglia cala in quel posto, nel quale si deve leggere lo o l'altezza del liquido nel cilindro stesso.

er eseguire bene questa lettura si alza fra le dita, modo che fu indicato sopra, il cilindro, perchè a verticale, tanto alto finchè il livello del liquido vi all'altezza dell'occhio e si guarda lungo detto o tangenziale alla curva del menisco. Inoltre parenza del menisco varia secondo le condizioni rne, delle quali diremo, discorrendo delle burette le quali riescono più a proposito.

matracci graduati o tarati (fig. 126) sono reci-ti di vetro o di cristallo che hanno la forma di atraccio comune, con collo un po' lungo, attorno uale con una linea incisa è designato il volume o del liquido, che sino a questo punto vi è con-to alla temperatura di 15°. Essi servono a mi-re quantità più grandi di liquido, epperciò non ano divisioni, ma solo l'indicato segno per indicare il volume di liquido che vi è contenuto. Ve ne hanno di più dimensioni, della capacità di uno o due litri, di cm^3 500, 100, 50, 10 e 5. Oltre al misurare l'acqua necessaria per le soluzioni titolate servono anche per diluire una soluzione titolata a un dato volume. Debbono avere un'apertura abbastanza larga. È bene, in certi casi, che essi siano anche muniti di tappo a smeriglio. La linea di graduazione deve essere un po' al di sotto della metà del collo, affinchè rimanga uno spazio sufficiente per poter agitare il liquido, allo scopo di renderlo omogeneo ed uniforme.

Le pipette graduate sono tubi di vetro, i quali in un punto del loro corpo presentano una dilatazione,

Fig. 126. — Matraccio graduato.

ossia una specie di rigonfiamento: e questo rigonfiamento presentano o nel mezzo a guisa di bolla (fig. 127) o nel mezzo in forma allungata e cilindrica (fig. 128) o terminano in punta affilata e alla estremità superiore hanno un labbro liscio. A circa metà del loro collo portano inciso un tratto circolare, il quale sta ad indicare il volume del liquido in esse contenuto a cominciare dalla punta sino al tratto medesimo. Queste pipette si impiegano quando si debbono misurare quantità di liquidi non piccolissime.

Ve ne hanno con rigonfiamento cilindrico di capacità minore di cm^3 10, 5, 3, 2, 1. Vi hanno anche pipette tarate senza rigonfiamento e sono costituite da un semplice tubo di vetro terminante a punta, nelle quali la quantità del liquido da misurarsi è pure segnata dal solito tratto circolare. Tutte queste pipette servono per levare da un recipiente una determinata quantità di liquido, esattamente misurata, onde sottoporlo poi ad analisi; la quantità è segnata dal tratto circolare, a lato del quale è pure inciso il numero dei cm^3 dal tratto stesso limitati. Per far uso delle pipette graduate s'immergono nel liquido che si vuol misurare, lo si aspira con precauzione colla bocca sino a che il liquido arrivi al di sopra del tratto circolare, poi subito si chiude l'apertura dello stru-

mento colla punta del dito e la si leva dal liquido: si lascia sgocciolare il liquido che aderisce all'esterno della buretta, o la si asciuga. La si pone verticalmente avanti gli occhi e poi sollevando con molta precauzione il dito si lascia scolare il liquido sino a che la base del menisco corrisponda al tratto circolare. A questo punto si chiude di nuovo l'apertura

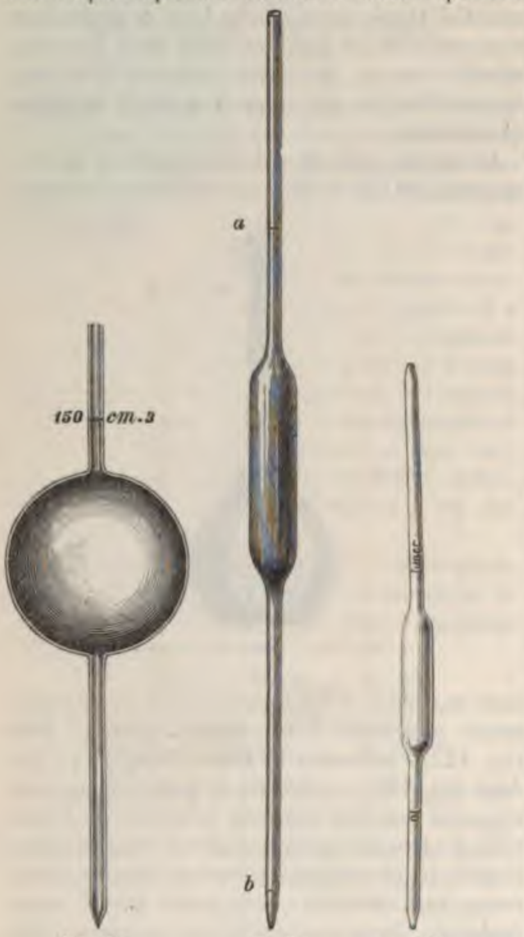


Fig. 127. Fig. 128. Fig. 129.

Figg. 127 a 129. — Pipette graduate.

della pipetta col dito, e si porta questa sul vaso entro cui deve essere ricevuto, nel quale lo si lascierà cadere sollevando il dito; infine si soffia entro la pipetta per far cadere la goccia di liquido che per capillarità è trattenuta nella punta della medesima. Ma per evitare ogni incertezza relativa allo scolo delle ultime parti del liquido, che aderiscono nell'interno dello strumento, giova servirsi di pipette, le quali, invece di uno solo, hanno due tratti circolari. Queste (fig. 129), verso la loro parte inferiore, hanno un tubo affilato, sul quale havvi un tratto circolare simile a quello posto superiormente, destinato a misurare il volume del liquido. La loro capacità è tale che il volume di liquido che esse lasciano scolare mentre il suo livello passa dal tratto superiore al tratto inferiore, sia esattamente eguale a quello che si vuol misurare. Così l'incertezza dell'ultima goccia resta eliminata.

Ma non è evitato l'inconveniente proveniente dagli errori di lettura, che anzi, avendosi due tratti circolari, la causa di tali errori è raddoppiata. Quando l'altezza del liquido da misurarsi è tale che permetta di immergere la pipetta sino al tratto che indica il volume che si vuol misurare, allora la pipetta si riempie da sè senza che sia necessaria l'aspirazione. Così pure per far discendere le ultime goccie del liquido, trattenute per la capillarità della punta, giova mettere quest'ultima in contatto coll'orlo bagnato del vaso destinato a riceverlo; così lo scolo è facilitato assai. Le pipette che misurano semplicemente un determinato volume segnato da un semplice tratto circolare diconsi *pipette a volumi costanti*. Ma ve ne hanno altre che oltre al misurare un determinato volume complessivo col mezzo di un unico tratto, presentano delle divisioni intermedie, che segnano naturalmente dei volumi minori.

Queste pipette, che sono calibrate come le burette, di cui diremo in appresso, chiamansi *pipette a volume variabile*.

Ma uno degli strumenti più importanti e più indispensabili per l'analisi volumetrica sono le *burette*. Esse sono strumenti graduati costrutti per modo che permettono non solo di misurare le quantità anche più piccole di soluzioni titolate necessarie al compimento delle reazioni, su cui i metodi volumetrici sono fondati, ma permettono altresì lo scolo delle medesime entro la soluzione della sostanza che si vuol dosare, nella quantità strettamente necessaria ed anche a goccie, e permettono altresì di arrestarne il deflusso quando la reazione è compiuta.

Una buretta è un tubo cilindrico di vetro, di diametro vario, mai molto grande o troppo piccolo, il quale è graduato e dal quale si può lasciar discendere a piacere quantità più o meno grandi del liquido reattivo titolato in esso contenuto.

Il volume del liquido sortito è dato dalle posizioni dei livelli che occupava il liquido stesso prima e dopo lo scolo.

Varie sono le forme che si dànno a queste burette, le quali portano il nome degli autori che le hanno immaginate o dei paesi presso cui sono in uso. Una delle più antiche è quella di Gay-Lussac (fig. 130). Essa è costituita da un tubo cilindrico graduato, sul fondo del quale è saldato un altro tubo di più piccolo diametro, che risale parallelamente al primo, in alto, e presenta la sua estremità superiore alquanto ricurva a guisa di becco. Lo zero della scala graduata è posto in alto e deve trovarsi al disotto di alcuni millimetri dell'orificio del tubo, il quale serve allo scolo.

Il liquido trovasi, per effetto della capillarità, sempre un po' più in alto, nel tubo sottile che serve di scolo nel corpo della buretta. Ma questa piccola differenza va trascurata e si deve sempre tener conto solo del livello del tubo più largo. Questa buretta è divisa dall'alto in basso in cm^3 e talvolta anche in decimi di cm^3 e la loro capacità è per lo più di 25-50 cm^3.

Fig. 130. — Buretta di Gay-Lussac.

Fig. 131. — La stessa modificata da Mohr.

Quando si deve far uso di questa buretta la si riempie di liquido, in modo da coprirne lo zero, e se ne fa scolare l'eccesso, arrestandosi al punto in cui l'orlo inferiore del menisco concavo tocchi perfettamente il tratto che segna lo 0°. Quando è piena si prende colla destra la provetta verso la metà della sua lunghezza e s'inclina al di sopra del recipiente contenente la sostanza, di cui si vuol determinare la quantità. Le prime goccie scolano con grande rapidità, ma quando l'inclinazione della buretta sia fatta con precauzione, si può farle scolare con tale lentezza da poterle numerare, quando occorra. Nel mentre colla mano destra si versa il liquido, colla sinistra si agita il vaso affinchè la soluzione reattiva si mescoli bene colla soluzione contenente la sostanza da dosarsi, oppure si agita questa con bastoncino di vetro. Uno degli inconvenienti che presenta questa buretta, si è che, mentre la si tiene inclinata, non si possono leggere le divisioni e bisogna metterla di frequente in posizione verticale, onde poter osservare il livello del liquido. Inoltre, mentre si tiene con una mano la buretta, si deve agitare coll'altra il liquido in cui deve dalla buretta essere versata la soluzione reattiva; accade spesso che l'operatore, dovendo ad un tempo attendere a due operazioni diverse, ne trascuri l'una o l'altra e ne versi più del bisogno.

Per togliere questi inconvenienti il Mohr ha arrecato una modificazione alla buretta di Gay-Lussac, quale è rappresentata dalla figura 131.

Secondo questa modificazione, la buretta riposa colla sua parte inferiore sopra un sostegno di legno in modo da poterla mantenere in posizione verticale,

Fig. 132.

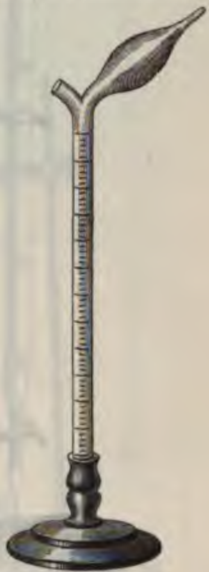


Fig. 133.

Figg. 132 e 133. — Buretta di Binck.

e per farne uscire il liquido, senza inclinarlo, si chiude l'apertura della buretta con un tappo munito di un foro nel quale si fissa un tubo di vetro piegato ad angolo retto, soffiando entro il quale si costringe il liquido a sortire per il tubo di vetro più sottile, laterale e parallelo al tubo più grande, che forma il corpo della buretta. Onde evitare di soffiare si è anche proposto di adattare all'estremità di detto tubo di vetro piegato ad angolo retto un piccolo pallone di caoutchouc, comprimendo il quale il liquido è costretto ad uscire dalla buretta.

Un'altra forma di buretta è quella proposta da Binck, la quale è molto usata in Inghilterra ed è perciò detta *buretta inglese*. In questa (fig. 132) è soppresso il tubo laterale sottile e terminante in becco, per sostituire il quale essa è costrutta per modo che l'estremità superiore del corpo della buretta è curva in modo da formare un arco di cerchio, e termina in punta. Alla base di questa parte curvata è saldata una piccola appendice aperta, il cui

diametro è all'incirca minore di una metà del diametro interno del corpo della buretta, ossia del tubo graduato. Per far uso di questa buretta la si prende verso la parte superiore colla mano, appoggiando il pollice sull'apertura dell'appendice e la si inclina dal lato opposto, dove trovasi l'apertura stretta. Lo sgocciolare del liquido lo si regola sollevando con

Fig. 134. — Buretta di Mohr.

precauzione, parzialmente e ad intermittenze il pollice, che chiude l'appendice. La graduazione della buretta è in cm^3 e decimi di cm^3 come quella della buretta di Gay-Lussac. Questa buretta talvolta termina in un rigonfiamento che facilita lo scolare del liquido a goccie ed è talvolta munita di piede che serve di sostegno per il tempo in cui se ne fa uso (fig. 133).

Ma la buretta che presenta molti vantaggi e che è preferita sopra ogni altra è quella di Mohr. La sua forma originaria è quella detta a pinza o a pinzetta, che trovasi rappresentata nella figura 134. Essa consiste in un tubo di vetro cilindrico lungo da 50 a 60 cm. e diviso dall'alto in basso in cm^3, mezzi cm^3 o in quinti o decimi di cm^3. L'estremità superiore è tagliata orizzontalmente o lievemente svasata, mentre l'inferiore è affilata ed aperta e termina in un piccolo rigonfiamento: a questa si adatta un tubo di caoutchouc e nella metà inferiore di quest'ultimo s'introduce un tubetto di vetro affilato allo estremo libero; tra l'estremo superiore di questo tubetto e l'estremità inferiore ed aperta del tubo graduato, havvi uno spazio di circa centim. 1 $^1/_2$, al quale si adatta un meccanismo, che comprimendo la parte vuota del tubetto di caoutchouc, serve a chiuderlo. Questo meccanismo costituisce la parte caratteristica dell'apparecchio, e fu detto rubinetto

Fig. 135.

Fig. 136.

Fig. 137.
Figg. 135 a 137. — Pinzetta di Mohr.

a pressione o pinza a molla. L'indicata figura rappresenta la buretta Mohr colla relativa pinza a pressione; è posta sopra un sostegno nella posizione stessa nella quale la si adopera: la base del sostegno è piana e per lo più di porcellana o coperta di porcellana bianca, ed è destinata a ricevere il vaso in cui, col mezzo della buretta, si fa discendere la soluzione reattiva.

La pinzetta di Mohr è costrutta con filo di ottone cilindrico e crudo di 2,5-3 mm. di diametro, e, mentre non è in azione, ha la forma rappresentata dalla figura 135.

La figura 136 rappresenta la pinza mentre, esercitando essa pressione sul tubo di gomma elastica, cui è applicata, lo schiaccia chiudendone il lume e impedendo così la discesa del liquido dalla buretta. La figura 137, invece rappresenta lo spaccato della

stessa pinzetta nel momento in cui il tubo elastico è o diviene semiaperto, in conseguenza della pressione, che sarà esercitata col mezzo delle dita sui bottoni di cui le due estremità sono fornite. Si comprende come, cessando questa pressione, col rimuovere le dita comprimenti, la pinza, obbedendo alla elasticità del filo metallico, di cui è formata, si serra sopra di sè, comprime il tubo di gomma elastica, ne chiude il lume e ne impedisce il defluire del liquido. Si comprende anche come, moderando questa pressione delle dita sui bottoni metallici in cui termina la

Fig. 138. — Buretta di Mohr colla relativa pinza e sostegno.

pinza, si può più o meno aprire il lume del tubo e regolare così la quantità del liquido che si vuol far discendere dalla buretta.

Volendo far uso della buretta, si comincia col riempirla, mentre sta fissa sul suo sostegno, versandovi prima il liquido in modo da oltrepassare lo zero della graduazione; poi si preme fortemente sui bottoni della pinzetta, così il liquido colerà discacciando l'aria contenuta nelle parti inferiori dello apparecchio: si continua a lasciar colare il liquido, moderandone la discesa, col diminuire la pressione esercitata sui bottoni, finchè l'orlo inferiore del menisco concavo affiori il tratto segnato 0° della buretta. La figura 138 rappresenta la buretta di Mohr colla relativa pinza e sostegno, ed inoltre col recipiente contenente il liquido sul quale si vuol far agire la soluzione titolata contenuta nella buretta; insomma nelle condizioni in cui deve trovarsi quando deve essere adoperata. Questa buretta presenta alcuni inconvenienti, fra i quali quello che per la pressione esercitata dalla pinza sul tubetto di gomma, le pareti di questo, accollandosi l'una sull'altra, si saldano chiudendo il lume del tubo, il quale poi non si apre, anche quando venga esercitata la pressione sui bottoni e l'altro, che la gomma elastica esercita azione decomponente sopra alcune sostanze di cui si fa uso nelle analisi volumetriche, quali sono le soluzioni di permanganato di potassio, di jodo, di bromo, ecc. Questi inconvenienti sono tolti facendo uso di burette a rubinetto, le quali non differiscono (fig. 139) dalla buretta a pinza se non per l'appa-

Fig. 139. — Buretta a rubinetto.

recchio di chiusura. Questo, nelle burette di cui è parola, è un piccolo rubinetto di vetro, bene smerigliato, e che termina in punta affilata. Girando convenientemente la chiave, il liquido passa in quantità più o meno grande, e più o meno rapidamente, a seconda che si vuole. La forma dei rubinetti, come pure la disposizione è varia, come si può vedere dalla fig. 140 che rappresenta, la buretta di Geissler, e dalla figura 141 che rappresenta quella di Mohr.

Le burette a rubinetto s'impiegano allo stesso modo che quella a pinza di Mohr. Si pongono in posizione verticale, col mezzo di supporti disposti per tal modo che si possano facilmente alzare od abbassare. Questi supporti, come si vede dalla figura 140, consistono in un braccio orizzontale, mobile sopra un'asta cilindrica verticale, sulla quale

lo si fissa per mezzo di viti a pressione e terminante in una pinza a vite od a-molla, nella quale s'introduce verticalmente il tubo della buretta. Le burette di Mohr od a rubinetto presentano sulle altre un grande vantaggio: ed è che l'occhio dell'osservatore può dirigersi esclusivamente verso il recipiente che riceve il liquido misurato e nel quale si compie la

Fig. 140.
Buretta di Geissler.

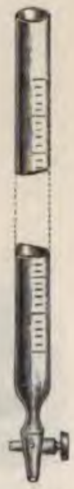


Fig. 141.
Buretta di Mohr.

reazione, mentre la mano sinistra agisce sulla pinza o sul rubinetto, per arrestare e regolare lo scolo, senza che lo sguardo ne sia distratto. Invece nella buretta di Gay-Lussac ed analoghe, gli occhi devono volgersi alternativamente sul vaso e sulla buretta, la cui posizione deve essere sorvegliata con grandissima cura. Da ciò ne consegue spesso che si lasciano scolare alcune goccie di più del bisogno. Alcune di queste burette portano nella parte superiore un coperchietto ed altre un tappicino a smeriglio per difendere la soluzione che contengono dalla polvere e impedirne l'evaporazione, la quale sarebbe causa dell'alterazione del titolo delle soluzioni medesime. Quelle che sono munite di tappo a smeriglio hanno due fori in direzione opposta; due fori trovansi pure nel corpo del tappo. Questi comunicano fra di loro per mezzo di un canaletto interno, praticato nel tappo stesso, e trovansi, quando il tappo è a posto, all'altezza medesima alla quale trovansi i fori della buretta, per modo che, girando opportunamente il tappo, questi ultimi coincidono perfettamente coi fori del tappo e quindi col canale interno di questo. Per questa costruzione ne avviene che quando i fori della buretta non coincidono con quelli del tappo, la chiusura della buretta è ermetica ed è impedita la comunicazione coll'aria esterna. In questa posizione si deve trovare il tappo quando non si deve far uso o far discendere la soluzione dalla buretta. Quando invece deve essere usata, si fa girare in modo il tappo che i fori della buretta comunichino con quelli del tappo: così essendo permessa l'entrata dell'aria, il liquido può discendere.

Quando la buretta contiene soluzioni titolate degli alcali caustici, le quali assorbono facilmente l'anidride carbonica alterandosi ed alterando il proprio titolo, soglionsi chiudere con un tappo di sughero, il quale ha un foro per cui passa un tubo contenente della potassa caustica in cannelli o della calce caustica, la quale trattiene l'anidride carbonica dell'atmosfera, come può vedersi nella figura 142, la quale inoltre rappresenta un supporto, nel quale stanno disposte molte burette e che serve non solo per tenerle ordinate nelle collezioni degli strumenti di laboratorio, ma anche quando debbansi fare molte determinazioni, per le quali occorrono numerose burette.

Quando, come nelle officine in cui si fabbricano gli alcali, negli uffici di assaggio occorrono frequentissime determinazioni volumetriche e quindi grande quantità di soluzioni titolate, allora si ricorre ad apparecchi speciali, costrutti per modo che automaticamente le burette vanno riempiendosi delle soluzioni che in appositi recipienti trovansi poste superiormente alle medesime. La figura 143 rappresenta una di queste disposizioni. In essa veggonsi superiormente 4 bottiglie a due colli, contenenti ciascuna una soluzione titolata. Per una delle tubulature passa un tappo portante un tubo il quale comunica coll'aria e pesca nella soluzione; l'altra tubulatura porta un tappo a due fori, per uno dei quali passa un tubo a doppia squadra, il quale discendendo comunica colla parte superiore, ma laterale, della provetta stessa: per l'altro foro passa un altro tubo di minori dimensioni, pur esso piegato a doppia squadra, il quale, discendendo, va a porsi in comunicazione colla parte superiore della buretta, che corrisponde alla sua apertura. Quando le burette sono piene e si apre il rubinetto, la soluzione ne discende; quella che scola è man mano sostituita da altrettanta, che è somministrata dalla bottiglia, nella quale la soluzione che va a riempire la buretta è sostituita dal-

che entra per il tubo aperto, portato dalla
tubulatura. Per tal modo si possono eseguire
rose determinazioni senza bisogno di dover
essi riempire le burette. Il numero delle de-
nazioni che si possono eseguire con questo
ecchio dipende dalla quantità di soluzioni tito-
he può essere contenuta nelle bottiglie.

Fig. 142. — Sopporto per diverse burette.

correndo dei cilindri e dei matracci graduati
sari per le analisi volumetriche, abbiamo fatto
della difficoltà che si prova nello stabilire il
esatto del liquido entro i medesimi, in causa
forma concava (menisco) della superficie del
imo, ed abbiamo anche accennato ai mezzi
perarla. Questa difficoltà è ancora più grande
burette nelle quali, per il loro diametro più
o, il menisco è più pronunciato. Per ciò non
uor di proposito che, al già detto, aggiungiamo
he altra particolarità onde evitare cause di errori nella lettura del livello delle soluzioni entro le burette.

Come si disse, la lettura si deve fare ponendo l'occhio nel piano orizzontale tangente al menisco. L'apparenza di questo menisco varia, d'altronde, colle condizioni esterne. Se lo si guarda di fronte ad un muro bene illuminato, od applicando il tubo contro un foglio di carta bianca bene illuminato, allora veggonsi due figure simili e brillanti, separate da uno spazio oscuro (fig. 144). Per la verifica del livello, poco importa fissarlo sopra l'una o sopra

Fig. 143. — Apparecchio per soluzioni titolate.

l'altra di queste linee che limitano queste figure, purchè però, scelta l'una da principio, si serva sempre di essa. Però è meglio leggere il livello scegliendo, come punto di ritrovo, la curva che limita inferiormente la zona nera, poichè le linee nere sono quelle che si osservano meglio. Il punto corrispondente sulla graduazione è situato sul piano orizzontale a questa linea.

Mohr, per facilitare la lettura, propone di servirsi di un foglio di carta a metà bianco ed a metà nero, e che si ottiene incollando della carta nera sulla carta bianca. Si applica questo foglio dietro la buretta, nel modo indicato dalla figura 145, cioè in maniera che la parte nera sia posta in basso e la linea che separa le due parti del foglio diversamente colorate sia orizzontale a 2-3 mm. al di sotto della superficie del liquido.

Per la riflessione del color nero della carta posta più in basso, il menisco forma due curve nerissime e che sono visibilissime sul fondo bianco della carta stessa.

Erdmann ha immaginato un piccolo apparecchi che permette di eseguire con esattezza la lettura del

livello. Questo piccolo strumento dà alla lettura del livello una grande precisione. Consiste in una bolla di vetro allungata, di un diametro un po' più piccolo di quello della buretta. Contiene, nella sua parte inferiore, un globulo di mercurio, perchè rimanga verticale nel liquido. Nella sua parte superiore porta un anellino, che serve ad alzarlo nella buretta od a levarlo col mezzo di filo metallico ricurvo; all'intorno del medesimo, col mezzo di un diamante, trovasi tracciato, sulla parte mediana, una circonferenza: si è la sovrapposizione di questa linea coi tratti della graduazione della buretta, che

Fig. 144.

Fig. 145.

Figg. 144 e 145. — Menisco del liquido nelle burette.

dà la vera indicazione. Non si tiene conto dell'altezza reale del liquido nella buretta, perchè l'operatore comincia alla linea tracciata dal galleggiante, posta precisamente in faccia dello zero segnato sulla buretta. Le stesse divisioni proporzionali sono mantenute costantemente. È importante che il galleggiante si possa muovere facilmente di alto in basso senza oscillare e che la circonferenza tracciata sulla sua superficie, resti sempre parallela alle divisioni della buretta.

Verificazione degli strumenti graduati dell'analisi volumetrica. — Nell'articolo precedente ci siamo occupati degli strumenti speciali necessari per l'analisi volumetrica. Una delle condizioni indispensabili, alla quale debbono rispondere, perchè diano risultati esatti, si è che la loro graduazione sia esatta, che cioè il volume complessivo, come pure le sue suddivisioni (cm^3 e decimi di cm^3) siano esatte, e cioè corrispondano realmente alle loro indicazioni. D'altra parte il commercio non li somministra sempre della indispensabile precisione. Spetta quindi al chimico e al farmacista il farne le debite verificazioni. Diremo quindi brevemente delle norme, che debbonsi seguire onde procedere alle medesime prima di farne uso.

1° *Verificazione dei matracci e delle provette tarate.* — La verificazione loro si fa per pesate, per le quali si fa uso di bilancie tanto più sensibili, quanto più grande è la precisione o l'approssimazione, che si ricerca. Non è però a dimenticarsi, che la precisione colla quale si può apprezzare la coincidenza del tratto della graduazione e della superficie del liquido è assai limitata. Per eseguire adunque questo controllo si pone sul piattello di una bilancia il matraccio (o la provetta, poichè quello che diremo del matraccio è applicabile alle provette o cilindri tarati), che si vuol verificare, e che deve essere pulitissimo e secco, con dei pesi formanti un numero di grammi eguale a quello dei centimetri cubici, che deve contenere, con gr. 500 per esempio, se si tratti di controllare la capacità di un matraccio di cm^3 500; si fa quindi l'equilibrio con una tara posta sull'altro piattello. Levando allora i pesi (gr. 500) dal primo piattello si versa nel matraccio dell'acqua distillata fredda sino a ristabilire l'equilibrio perfetto, avendo cura di non lasciar cadere alcuna goccia del liquido fuori del matraccio o sul piattello. Poichè 1 gr. d'acqua a temperature poco lontane da + 4° occupa sensibilmente 1 cm^3 di spazio, si comprende come il livello dell'acqua impiegata per fare equilibrio, e la quale pesa gr. 500, debba corrispondere al tratto del matraccio tarato, se il volume di questo è stato segnato esattamente. Si può d'altronde constatare se il costruttore ha commesso errore, riempiendo esattamente il matraccio di acqua sino al tratto, che ne segna il volume e tenendo nota dei pesi che si debbono aggiungere per ristabilire l'equilibrio, sia sul primo piattello, sia sul secondo, secondo che il volume segnato è troppo debole o troppo forte.

Volendo tarare un matraccio da sè si può procedere nel modo seguente. Si sceglie il matraccio della grandezza conveniente: al qual fine si versa in quelli, che si vogliono tarare, un peso d'acqua, determinato grossolanamente e corrispondente al volume desiderato; il livello deve arrivare nel collo, ma al disotto della metà della sua altezza. Si pone poi il matraccio ben pulito e secco sul piattello della bilancia con un numero di grammi eguale a quello dei cm^3 che deve misurare e poi si fa la tara, si levano i pesi segnati e nel matraccio si versa con precauzione dell'acqua fino a ristabilire l'equilibrio, poi si pone il matraccio sopra un tavolo orizzontale, si incolla sul suo collo una listerella di carta, stretta e verticale, sulla quale siasi coll'inchiostro segnata una linea orizzontale, che si fa coincidere esattamente col livello del liquido. Un raggio visuale orizzontale, diretto tangenzialmente alla parte inferiore del menisco, deve incontrare detta linea. Quando in seguito a disseccamento della colla la carta ha aderito tenacemente al collo del matraccio, si vuota il matraccio, e allora non

imane che a continuare, segnando colla penna, la inea in modo che abbracci regolarmente tutta la irconferenza del collo ed a inciderla sia ricorrendo ll'acido fluoridrico, sia al diamante, e poi a marare sopra di essa, con caratteri, il volume al quale ssa corrisponde.

2° *Verificazione delle pipette.* — Per procedere questa verificazione si fa la tara di un recipiente ualunque, accompagnato sullo stesso piattello della ilancia da un numero di grammi eguale a quello ei cm^3 che si debbono misurare, poi levansi i pesi egnati, si lascia scolare nel vaso l'acqua somministrata dalla pipetta, che si vuol verificare precedenemente riempita sino al tratto, che ne segna il olume. Se la pipetta è tarata esattamente si troerà ristabilito l'equilibrio: in caso contrario si debono aggiungere a destra o a sinistra nella bilancia lei pesi, secondo che la capacità della pipetta è roppo piccola o troppo grande: perchè i risultati iano esatti si deve operare a + 4°-7°, ma è noto che l'eguaglianza della temperatura è nella generalità dei casi sufficiente.

Volendo tarare da sè una pipetta si segue un metodo pressochè eguale. Si comincia dal provare se il volume della pipetta è conveniente. Al qual fine, in un bicchiere da esperienze, si determina all'ingrosso il peso dell'acqua voluto; e lo si introduce, aspirando nella pipetta: il menisco deve arrivare nel tubo 4 o 5 cm. al disopra della bolla o serbatoio. S'incolla allora sul tubo una lista di carta stretta, su cui trovasi disegnata colla penna una linea in coincidenza col livello, poi si lascia scolare l'acqua in vaso tarato, operando come si disse or ora a proposito del metodo di verificazione delle pipette. Suppongasi che l'equilibrio non siasi stabilito per insufficienza di liquido: si determina il valore di questa insufficienza, ponendo dei pesi sul piattello accanto del vaso. Si procede allora ad una seconda operazione, sopralzando il livello di una quantità che si giudica corrispondente e che si segna sulla lista di carta con un secondo tratto. Suppongasi che la seconda pesata sia troppo forte: si segna allora un terzo tratto intermediario, poi un quarto, ecc.; per approssimazioni successive si arriva così a conoscere la posizione esatta che deve avere la linea di livello. Finalmente s'incide quest'ultima, operando come si disse per i matracci tarati.

3° *Verificazione delle burette graduate.* — Dopo quanto abbiamo detto circa la verifica dei matracci, dei cilindri tarati, poco ci rimane a dire della verificazione delle burette. Essa si eseguisce facendo colare alla temperatura voluta, a poco a poco in un vaso tarato il contenuto della buretta antecedentemente riempita d'acqua, e si verifica se tutti i pesi fatti nei diversi momenti in cui avviene l'uscita o lo scolo dell'acqua dànno un numero di grammi corrispondenti al numero dei centimetri cubici e frazioni di centimetro cubico, che la graduazione della buretta indica come scolata. Solo, quando abbiasi perfetta corrispondenza, si avrà una prova dell'esattezza della graduazione della pipetta.

Delle reazioni su cui è fondata l'analisi volumetrica. — Tanto l'analisi ponderale, che la volumetrica sono fondate sopra reazioni chimiche. Come abbiamo visto, nell'analisi ponderale si pesano i prodotti delle reazioni; nella volumetrica invece la quantità dei prodotti delle reazioni, e quindi dei componenti di una sostanza, dei quali si vuol conoscere la proporzione, si deduce dal volume della soluzione reattiva impiegata per produrre e compiere le reazioni.

I metodi di cui si fa uso negli assaggi volumetrici sono molto numerosi e il loro numero va ogni dì crescendo. Ma le reazioni, o i principî generali, su cui essi si fondano, sono dai trattatisti della materia ridotte a quattro principali, su cui è basata la massima parte di detti metodi e queste sono:

1° *Reazioni e relativi metodi per saturazione.* — Con questi metodi si deduce la quantità di una base o di un acido solubile dalla quantità necessaria di una soluzione titolata di un acido nel primo caso, o di una base nel secondo caso necessaria per saturare o neutralizzare la base o l'acido di cui si vogliono conoscere le quantità.

La reazione su cui sono fondati questi metodi può rappresentarsi colle seguenti equazioni, supponendo che la base di cui si voglia conoscere la quantità sia la potassa caustica, e che la soluzione titolata da impiegarsi per il dosamento sia una soluzione di acido cloridrico, e viceversa, supponendo che l'acido che si vuol dosare sia l'acetico e la soluzione titolata della base che s'impiega per la determinazione sia la soda:

$$1)\ KHO + HCl = KCl + H^2O;$$

$$2)\ C^2H^4O^2 + NaHO = C^2H^3O^2Na + H^2O.$$

Queste due equazioni ci dimostrano, che per saturare una molecola di potassa caustica = 56, si richiede una molecola di acido cloridrico = 36,5 e che per saturare una molecola di acido acetico = 60 è necessaria una molecola di soda caustica = 40 e che perciò p. 36,5 di acido cloridrico neutralizzano p. 56 di idrossido di potassio, e corrispondono a questa quantità di idrossido alcalino, e che p. 40 di soda caustica saturano e neutralizzano esattamente p. 60 di acido acetico, e quindi corrispondono esattamente a questa quantità di acido. Il metodo per saturazione quando è applicato per determinare la quantità delle sostanze alcaline o basiche suolsi indicare col nome di *alcalimetria:* prende invece il nome di *acidimetria* quando ha per iscopo di stabilire la quantità di un acido.

Il metodo per saturazione riceve continuamente applicazione tanto nei laboratori industriali, che chimici e farmaceutici. Ed è ad esso che ricorre più di frequente la *Pharm. Uff.* per stabilire la purezza della massima parte delle sostanze basiche, che si trovano nella medesima inscritte (ammoniaca, potassa e soda caustiche, acqua di calce, carbonati di ammonio, di sodio, di litio, di potassio, chinina), o di altre sostanze che per mezzo del calore possono essere trasformate in composto alcalino, di cui si possa poi determinare la quantità con una soluzione acida (acetato di potassio, acetato di sodio, bicarbonato di potassio, bicarbonato di sodio, biossalato di potassio, salicilato di sodio, benzoato di sodio, tartrato acido di potassio, tartrato neutro di potassio).

La stessa Farmacopea prescrive lo stesso metodo per stabilire la purezza o la bontà dei diversi acidi da essa prescritti (acido acetico concentrato e diluito, acido citrico, acido cloridrico concentrato e diluito, acido nitrico concentrato e diluito, acido ossalico, salicilico, acido solforico concentrato e diluito, acido succinico, acido tartarico, acido valerianico). Vedremo più avanti in qual modo si mette in pratica questo metodo e gli altri di cui diremo in appresso.

2° *Reazioni e metodi per precipitazione.* — Con questo metodo si deduce la quantità di una sostanza contenuta in una soluzione dalla quantità di una soluzione reattiva titolata, impiegata per precipitarla totalmente. Numerosi sono i metodi basati su questa reazione. Citeremo per esempio la determinazione volumetrica dell'argento per mezzo di una soluzione titolata di cloruro di sodio. Se in una soluzione di nitrato d'argento noi versiamo una soluzione di cloruro di sodio, formasi precipitato di cloruro d'argento, che contiene tutto l'argento del nitrato contenuto nella sua soluzione. La seguente equazione rappresenta la reazione per cui si forma:

$$NO^3Ag + NaCl = AgCl + NO^3Na.$$

Da essa rilevasi che per precipitare totalmente tutto l'argento (108) contenuto in una molecola di nitrato d'argento (170), occorre una molecola di cloruro di sodio (58,5), la quale quantità precipita completamente l'indicata quantità di metallo, e perciò corrisponde esattamente a questa. Dal che deducesi che avendo una soluzione contenente dell'argento, e una soluzione di cloruro di sodio titolata, dalla quantità di questa impiegata per la totale precipitazione si potrà determinare con esattezza la quantità di quello. Numerosi assai sono i casi, in cui questo metodo riceve applicazione. La *Pharm. Uff.* ricorre ad esso per stabilire la purezza del bicloridrato di chinina, dei bromuri di potassio e di sodio, della canfora monobromata, del cloralio idrato, del cloridrato di apomorfina, di chinina, di cocaina, di morfina, di pilocarpina, del joduro di potassio, del solfato di chinina, del bisolfato di chinina e del nitrato d'argento fuso con nitrato di potassio.

3° *Reazione o metodo volumetrico per soluzione.* — Questo ha luogo allorquando la quantità di una sostanza si deduce dalla quantità di una soluzione reattiva impiegata per sciogliere completamente un precipitato preesistente o un precipitato, che si forma durante l'operazione. Questo metodo non riceve frequenti applicazioni. È su di esso che è fondato il metodo di determinazione dell'acido cianidrico nell'acqua distillata di mandorle amare, secondo la *Pharm. Uff.* Esso è fondato sul fatto che se si aggiunge una soluzione titolata di nitrato d'argento ad una soluzione di acido cianidrico neutralizzato con soda, potassa o magnesia, si forma precipitato di cianuro d'argento, ma continuando ad aggiungere della soluzione reattiva, il precipitato si ridiscioglie perchè il cianuro d'argento formatosi si combina a parte del cianuro alcalino, formando un doppio cianuro alcalino e d'argento, solubile:

$$KCN + NO^3Ag = NO^3K + AgCN;$$
$$AgCN + KCg = KCN.ANCN.$$

Ma quando tutto il cianogeno si è trasformato in doppio cianuro solubile, allora la più piccola quantità di nitrato d'argento aggiunta in più, distruggendo una traccia del cianuro doppio formatosi, vi produce un intorbidamento, il quale serve come indizio, che la reazione è finita, che cioè tutto il cianuro d'argento insolubile, formatosi da principio, si è tutto mutato in cianuro doppio solubile. Dalla quantità di soluzione titolata di nitrato d'argento impiegata per la trasformazione completa del cianogeno in doppio cianuro solubile, la quale ci è indicata dall'intorbidamento prodotto dal più piccolo eccesso di detta soluzione, si potrà dedurre la quantità del cianogeno, o dell'acido cianidrico o del cianuro, contenuti nelle soluzioni sottoposte al saggio.

4° *Reazioni e metodi fondati su fenomeni di ossidazione.* — Dopo i metodi fondati sulla saturazione delle basi col mezzo degli acidi o degli acidi per mezzo delle basi, o fondati sulla precipitazione o sulla doppia decomposizione dei sali, o sulla soluzione dei precipitati vengono le reazioni o metodi fondati sull'ossidazione. Essi consistono nel far agire sulla soluzione contenente la sostanza che si vuol dosare una soluzione titolata di una sostanza fornita di potere ossidante, la quale naturalmente operando su quella la ossida, mentra essa si riduce. Dal volume della soluzione della sostanza ossidante, che nella reazione viene ridotta, si deduce la quantità della sostanza, che si vuol dosare.

Un esempio di questo metodo di determinazione quantitativa volumetrica, è quello del ferro, la cui quantità si dosa col mezzo di una soluzione titolata di permanganato di potassio. Sia il ferro da determinarsi in una soluzione di solfato ferroso: la quan-

tità del solfato ferroso e quindi del ferro si deduce dalla quantità di soluzione titolata di permanganato di potassio necessaria per trasformare quel sale in sale ferrico ossia in solfato ferrico.

Il metodo è fondato sulla reazione rappresentata da questa equazione chimica:

$$10FeSO^4 + 2KMnO^4 + 8SO^4H^2 =$$
$$= 5Fe^2(SO^4)^3 + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 8H^2O.$$

Da questa equazione rilevasi che per ossidare 10 molecole ossia p. 1520 di solfato ferroso e trasformarlo in solfato ferrico occorrono due molecole di permanganato di potassio = 316, e che perciò questa quantità di permanganato ossida e quindi corrisponde a quella quantità di solfato ferroso e alla quantità di ferro metallico, contenuta in questa, cioè in 10 molecole ossia a 560 di ferro metallico. Per modo che avendosi una soluzione di solfato ferroso, noi potremo con sicurezza dedurre la quantità di questo come pure la quantità del metallo dal volume di una soluzione titolata di permanganato di potassio impiegata per ossidarlo, ossia per trasformarlo in sale ferrico.

5° *Reazioni e metodi per riduzione*. — Un altro metodo è quello detto per riduzione o disossidazione. Con questo metodo deducesi la quantità di una sostanza ossidabile, e quindi fornita di potere riduttore, dal volume di una soluzione titolata di una sostanza ossidante, impiegata per ossidarla o farla passare ad un grado superiore di ossidazione. Come esempio di un tal metodo addurremo la determinazione volumetrica dell'anidride arseniosa col mezzo del cloro. È noto che il cloro, in presenza d'acqua e di sostanze ossidabili, le ossida decomponendo quest'ultima, il cui idrogeno si combina al cloro stesso trasformandolo in acido cloridrico, mentre l'ossigeno agisce sulla sostanza ossidabile, ossidandola o trasformandola in composto più ossigenato, come può vedersi dalla seguente equazione che rappresenta appunto la reazione che avviene quando si vuol determinare quantitativamente l'anidride arseniosa col mezzo del cloro:

$$As^2O^3 + 5H^2O + 2Cl^2 = 2AsO^4H^3 + 4HCl.$$

Questa equazione ci dimostra che per trasformare una molecola ossia p. 198 di anidride arseniosa in anidride arsenica occorrono 2 molecole di cloro ossia p. 142 di cloro; e che perciò questa quantità di cloro corrisponderà a quella quantità di anidride arseniosa: di guisa che avendosi una soluzione contenente di questa anidride, se ne potrà dedurre la quantità dal volume di soluzione titolata di cloro, impiegata per ossidarla, ossia per trasformarla in acido arsenico. Questa reazione è l'inversa della reazione per ossidazione.

6° *Reazioni e metodi per riduzione e successiva ossidazione*. — Finalmente vi hanno metodi di dosamento volumetrico fondati sopra un fatto di riduzione e successiva ossidazione. Con questo doppio metodo si può determinare volumetricamente il cloro libero. In tal caso si versa nella soluzione contenente il cloro un volume noto di una soluzione titolata di anidride arseniosa, trasformata in arsenito di sodio col bicarbonato di sodio, la quale deve essere impiegata in eccesso. L'anidride arseniosa e quindi l'arsenito alcalino, sostanza ossidabilissima e fornita di potere riduttore, si ossida in presenza del cloro, trasformandosi in arseniato precisamente come abbiamo visto avvenire per l'anidride arseniosa, in acido arsenico:

$$2AsO^3Na^3 + 2H^2O + 2Cl^2 = 4HCl + 2AsO^4Na^3.$$

Da questa equazione deducesi che due molecole di arsenito di sodio, corrispondenti a una molecola di anidride arseniosa = 198, sono ossidate e trasformate in arseniato da 2 molecole di cloro. Per cui avendosi una soluzione titolata di anidride arseniosa saturata con bicarbonato di sodio, dalla quantità di questa trasformata in acido arsenico o in arseniato si potrà dedurre quella del cloro. Ma nel caso pratico, avendo aggiunto alla soluzione di cloro una quantità nota ma eccessiva di soluzione titolata di arsenito sodico, per conoscere quella trasformata in arseniato dal cloro, fa d'uopo determinare l'eccesso di soluzione arsenicale; poichè conosciuta questa, basterà sottrarla dalla quantità totale impiegata, per conoscere il volume della medesima realmente impiegato nella reazione, e da questo dedurre poi la quantità del cloro. Per determinare quest'eccesso di soluzione titolata arsenicale si ricorre all'azione ossidante del jodo: di qui la ragione per cui il metodo di cui ci siamo occupati è detto metodo per riduzione e successiva ossidazione. Anche il jodo, come il cloro, quando si trova in presenza di acqua e di sostanze riduttrici, le ossida: per cui dalla quantità di jodo impiegata si può dedurre la quantità della sostanza ossidabile o riduttrice. La reazione anche in questo caso procede in modo simile a quella fondata sull'azione del cloro sull'acido arsenioso. Infatti:

$$2AsO^3Na^3 + 2H^2O + 2J^2 = 2AsO^4Na^3 + 4HJ.$$

Da questa equazione si deduce che 2 molecole di jodo = 508, corrispondono a due molecole di arsenito sodico ossia a una molecola di anidride arseniosa, e che perciò nel caso nostro l'eccesso di arsenito sodico impiegato si potrà dedurre dalla quantità di una soluzione titolata di jodo impiegata per trasformarla in arseniato.

Quest'ultimo esempio ci offre anche un caso di un'analisi volumetrica detta *per residuo*. In questa maniera d'analisi, come abbiamo veduto, non si deduce la quantità di una sostanza da quella realmente impiegata di soluzione titolata, ma da quella, che fu impiegata in una quantità eccedente quella neces-

saria pel compimento della reazione: poichè sottraendo questa dalla quantità totale impiegata, nota, nel *residuo* di questa sottrazione si ha la quantità, che realmente ha preso parte alla reazione e dalla quale si deduce poi la quantità della sostanza di cui si vuol determinare al quantità. Un altro esempio di simile analisi lo si ha nella determinazione dell'acido solforico per mezzo di una quantità eccedente nota di cloruro di bario. Determinando quest'eccesso, ossia la parte di cloruro di bario che non ha preso parte alla precipitazione dell'acido solforico, e sottraendo questa dalla quantità totale impiegata, si avrà nel residuo la quantità che ha reagito coll'acido solforico, da cui si potrà dedurre quella che ha preso parte alla reazione, dalla quale alla sua volta si potrà dedurre la quantità dell'acido stesso, che trovavasi nella soluzione sottoposta al saggio.

L'analisi volumetrica suolsi anche distinguere in analisi volumetrica diretta ed indiretta. Dicesi analisi diretta, quando la quantità di una sostanza si deduce dalla quantità della soluzione reattiva impiegata realmente nella proporzione strettamente necessaria pel compimento della reazione. Un esempio di analisi diretta è la determinazione del rame col mezzo di una soluzione titolata di cianuro di potassio. Per mettere in pratica questo metodo, si aggiunge alla soluzione rameica dell'ammoniaca, sino a ridissoluzione del precipitato che si forma: si ottiene così una soluzione colorata intensamente in azzurro. Orbene, se a questa soluzione si aggiunge a poco a poco una soluzione di cianuro di potassio, questa, man mano che si aggiunge, va indebolendo la tinta fino a farla scomparire. La scomparsa del colore è dovuta alla formazione di un doppio cianuro di rame e di ammonio: $CuCy^2.NH^4Cy$, che è incoloro. Or bene se s'impieghi una soluzione titolata di cianuro di potassio, dalla quantità di questa impiegata per far scomparire detta colorazione si potrà dedurre quella del rame che si trovava in soluzione. Altri esempi di analisi indirette sono la determinazione dell'argento col mezzo del cloruro di sodio, di cui abbiamo fatto cenno discorrendo delle generalità dell'analisi volumetrica, la determinazione degli alcali col mezzo degli acidi, e degli acidi per mezzo degli alcali, di cui dicemmo parlando delle reazioni per saturazione. In tutti questi esempi la quantità della sostanza si deduce direttamente ed unicamente dalla quantità realmente impiegata della soluzione reattiva per il compimento della reazione su cui i metodi messi in opera si basano. Viceversa, l'analisi volumetrica è indiretta quando la quantità di una sostanza si deduce dalla quantità di un'altra sostanza, che si produce aggiungendo a quella che si vuol dosare una sufficiente di sostanza reattiva; la quale quantità si determina poi con una soluzione titolata.

Un esempio di determinazione indiretta è quello del dosamento del cloro. Se ad una soluzione di cloro noi aggiungiamo del joduro di potassio, questo sarà decomposto, si renderà libero dello jodo:

$$2KJ + Cl^2 = 2KCl + J^2.$$

La quantità di jodo che sarà messa in libertà è come si vede da questa semplice equazione proporzionale a quella del cloro, per cui dalla quantità di jodo potremo risalire a quella del cloro, che lo ha reso libero.

La determinazione dello jodo poi si eseguisce, come vedremo, per mezzo di una soluzione titolata di iposolfito di sodio. Siccome la quantità di questa ci dà direttamente la quantità dello jodo, e questa quella del cloro, così indirettamente ci fa conoscere anche la quantità di quest'ultimo. Alle volte l'analisi volumetrica è doppiamente indiretta, ed è quando facendo agire una sostanza reattiva sopra un'altra, che si vuol dosare, non si dosa direttamente il prodotto della reazione, bensì il prodotto della reazione, a cui questo ultimo dà origine facendo intervenire un'altra sostanza reattiva.

Così nella determinazione del biossido di manganese si fa agire prima su di una quantità pesata di esso dell'acido cloridrico. Questo, com'è noto, ne svolge del cloro:

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl^2$$

la cui quantità è proporzionale a quella dell'ossido. Aggiungendo un eccesso di joduro di potassio, anche questo, come abbiamo visto, è decomposto dal cloro, il quale ne rende libero dello jodo in una quantità proporzionale alla sua, per cui dalla quantità di questo si può risalire a quella del cloro, e da questa a quella del biossido di manganese, che anch'essa è a questo proporzionale. Anche in questo caso la determinazione quantitativa dello jodo si eseguisce con una soluzione titolata d'iposolfito di sodio, la quale, mentre ci farà conoscere direttamente la quantità dello jodo, ci farà pur conoscere indirettamente prima quella del cloro, e poi quella del biossido di manganese: di qui la ragione per cui questo metodo d'analisi, di cui abbiamo citato un esempio, è doppiamente indiretto.

Termineremo questo breve cenno sulle diverse reazioni su cui si fondano i metodi dell'analisi volumetrica coll'indicare alcune denominazioni che riceve l'analisi volumetrica a seconda degli scopi speciali cui è destinata. Abbiam già visto come le si applichino i nomi di *acidimetria* e di *alcalimetria* quando è diretta alla determinazione quantitativa degli acidi o degli alcali. È detta *solfidrometria*, quando con essa si vogliono dosare l'acido solfidrico e i solfuri; *clorometria* allorchè essa è rivolta alla determinazione quantitativa del cloro o degli *ipocloriti*; *jodometria* quando essa venga applicata al dosamento del jodo libero, ecc. Ed ora ci occuperemo dell'argomento delle soluzioni titolate, del modo di prepa-

rarle, conservarle, usarle, ecc., argomento che è uno dei più importanti dell'analisi volumetrica.

Delle soluzioni titolate. — Diconsi titolate quelle soluzioni, le quali contengono una quantità nota di sostanze reattive, e che sono preparate per modo, che volumi eguali di esse contengono quantità eguali di sostanze reattive, e che aggiunte alle soluzioni delle sostanze di cui si vuol conoscere la quantità vi determinano delle reazioni e dei cambiamenti i quali sono proporzionali alla quantità di soluzione impiegata: dimodochè terminate le reazioni dal volume noto della soluzione reattiva impiegata si deduce quella della sostanza, con cui si è fatta reagire.

Le soluzioni titolate, a seconda della quantità della sostanza reattiva che contengono si dividono in *empiriche* e *normali*. Per la preparazione delle prime la quantità delle sostanze reattive può essere scelta ad arbitrio, mentre per le seconde il contenuto della sostanza reattiva è fissa per tutte ed in rapporto col peso equivalente del composto chimico, che s'impiega per la preparazione della soluzione.

Alcune delle soluzioni titolate empiriche erano un tempo preparate per modo che ogni cm^3 di esse impiegate sopra gr. 10 del materiale di ricerca corrispondesse all'1 % del valore cercato. In questo caso speciale, com'è facile il vedere, il calcolo era naturalmente facile ed opportuno. Ma ciò non si verifica più, se lo stesso liquido titolato lo si voglia impiegare per stabilire il valore o la quantità di altri corpi. Così, ad esempio, una soluzione titolata acida, della quale cm^3 1 corrisponda a gr. 0,1 di carbonato acido di sodio, può servire benissimo per la determinazione alcalimetrica nelle analisi della soda, ma non già per la determinazione quantitativa di altri carbonati. Perciò le soluzioni empiriche sono per lo più usate per la determinazione di una sola, ma sempre identica sostanza nelle fabbriche industriali. Vi hanno alcune sostanze reattive, che sciolte si alterano facilmente, e non si possono ottenere di titolo costante. Tale è il permanganato di potassio: di queste necessariamente si prepara una soluzione empirica e prima di essere adoperate deve esserne stabilito il titolo, e si deve stabilire col calcolo la quantità di sostanza da dosarsi, cui un determinato volume di esse, ad es. 1 cm^3, corrisponde.

Diconsi normali quelle soluzioni che sono preparate per modo che un litro di esse alla temperatura di 17,5° contiene della sostanza reattiva un equivalente in grammi, cioè una quantità in grammi che corrisponda al suo equivalente d'idrogeno, fatto questo = 1. Perciò le soluzioni normali che in cm^3 1000 contengono una quantità di sostanza in grammi corrispondente al suo equivalente ossia una quantità equivalente ad 1 di idrogeno diconsi monovalenti, e perciò la quantità di sostanza da dosarsi cui esse corrispondono, corrisponde pur essa all'equivalente di questa. Così vogliasi preparare una soluzione normale di soda caustica. La quantità di soda da impiegarsi, essendo essa un composto monovalente, cioè equivalente ad 1 di idrogeno, sarà di gr. 40, ossia il suo peso molecolare espresso in grammi (grammimolecola). Un litro di essa conterrà *una grammimolecola* e ogni cm^3, che è la millesima parte di essa, corrisponderà alla millesima parte di gr. 40, ossia a gr. 0,040. Un litro di questa soluzione corrisponderà ad una quantità equivalente di acido cloridrico, cioè essendo l'acido cloridrico un composto monovalente, al suo peso molecolare in grammi, ossia alla sua grammimolecola cioè a 36,5, epperciò 1 cm^3 di soluzione normale di soda corrisponderà alla millesima parte della grammimolecola di acido cloridrico ossia a gr. 0,0365 di quest'acido. Intanto è chiaro il vedere come col mezzo delle soluzioni titolate normali sia facile il calcolo della quantità della sostanza da dosarsi. Basterà nel caso, che ci occupa, moltiplicare il numero dei cm^3 di soluzione normale di soda impiegati per saturare l'acido cloridrico da dosarsi per la quantità di quest'acido, che ad ogni cm^3 di soluzione di soda corrisponde per avere nel prodotto la quantità cercata. D'altra parte è facilissimo sempre il conoscere la quantità di sostanza, che corrisponde ad 1 cm^3 di soluzione reattiva. Basta dividere per 1000 la grammimolecola della sostanza da dosarsi, che appunto corrisponde a cm^3 1000 di soluzione reattiva: il quoto rappresenta appunto la quantità di sostanza che corrisponde a 1 cm^3 di soluzione normale. La divisione poi si eseguisce in un modo semplicissimo mediante il trasporto di virgole, se si tratta di interi e frazioni, come nel caso che ci occupa, o mediante una virgola se si tratti di interi. Siansi impiegati cm^3 15 di soluzione alcalina per neutralizzare o saturare l'acido cloridrico, che si vuol dosare: la quantità di questo sarà gr. $0,0365 \times 15 =$ gr. 0,5475: gr. 0,0365 è la quantità di acido cloridrico corrispondente ad 1 cm^3 di soluzione di soda cioè alla millesima parte di un litro di questa, ed eguale alla millesima parte della grammimolecola di acido cloridrico = 36,5, cioè della quantità di acido cloridrico, necessaria per saturare la grammimolecola della soda contenuta in un litro della sua soluzione normale.

Essendo gr. 36,5 la grammimolecola dell'acido cloridrico, la millesima parte di essa sarà gr. 0,0365. Col trasporto in avanti della virgola di tre poste si eseguisce colla più grande facilità la divisione, che ci dà il valore della millesima parte della grammimolecola della sostanza da dosarsi, corrispondente ad 1 cm^3 di soluzione normale. È chiaro il vedere che come la soluzione normale di soda essendo monovalente, corrisponde ed è equivalente a composti pure monovalenti e quindi corrisponderà alla

molecola degli altri acidi monovalenti, non potrà più corrispondere alla molecola di acidi polivalenti; così non potrà corrispondere alla molecola dell'acido solforico, che è bivalente, e dell'acido citrico, che è trivalente, ma bensì ad una quantità equivalente di questi acidi, cioè alla mezza molecola dell'acido solforico, e al terzo della molecola dell'acido citrico, essendo la mezza molecola del primo di questi acidi e il terzo della molecola del secondo appunto equivalenti alla molecola monovalente della soda caustica. Quindi cm^3 1000 di soluzione titolata di soda caustica corrisponderanno non già a gr. 98 di acido solforico (molecola intera di quest'acido), bensì a gr. 49 (mezza molecola): altrettanto dicasi di 1 cm^3 di detta soluzione, che corrisponderà a gr. 0,049 e non a gr. 0,098 di acido solforico. Per la stessa ragione 1000 cm^3 di soluzione titolata di soda non corrisponderanno a gr. 210 (molecola intera dell'acido citrico), bensì a gr. 70 (peso in grammi della terza parte della molecola di detto acido), e quindi 1 cm^3 di detta soluzione corrisponderà a gr. 0,070 e non a gr. 0,210 di acido citrico.

Quando la reazione, su cui è fondato un metodo volumetrico, è molto sensibile, oppure quando la quantità della sostanza, che si vuol dosare è molto piccola, allora si fa uso di soluzioni titolate meno concentrate della normale, ma che stiano in un rapporto semplice con questa per non perdere i vantaggi di questa e specialmente quello della semplicità dei calcoli. Così in questi casi si preparano delle soluzioni seminormali, le quali contengono non più la grammimolecola della sostanza reattiva, sibbene la metà di essa e delle soluzioni decinormali e centinormali e qualche rara volta anche millenormali, nelle quali la sostanza reattiva è contenuta nella proporzione della decima, centesima e millesima parte di quella contenuta nella normale; così, ad esempio, mentre in un litro di soluzione normale sono contenuti gr. 40 di soda caustica, nella seminormale, decinormale, centinormale saranno rispettivamente contenuti gr. $\frac{40}{2}$ = gr. 20, gr. $\frac{40}{10}$ = gr. 4 e gr. $\frac{40}{100}$ = gr. 0,40 di soda caustica: è chiaro il vedere che in questi casi la quantità della sostanza da dosarsi a cui un litro di queste soluzioni corrisponderà sarà eguale alla metà, al decimo e al centesimo di quella, cui corrisponde un litro di soluzione normale. Così, ad esempio, mentre un litro di soluzione normale di quell'alcali corrisponde a gr. 36,5 di acido cloridrico, un litro di seminormale corrisponderà a gr. $\frac{36,5}{2}$ = gr. 18,25, e cm^3 1 a gr. 0,01825, la decinormale a gr. 3,65 e cm^3 1 a gr. 0,00365, un litro di centinormale a gr. 0,365 e cm^3 1 a gr. 0,000365. Queste soluzioni meno concentrate della normale sogliono indicarsi nella seguente maniera: $\frac{N}{2}$ (seminormale), $\frac{N}{10}$ (decinormale), $\frac{N}{100}$ (centinormale).

Abbiamo visto come l'analisi volumetrica sia fondata sopra date reazioni fra la soluzione reattiva titolata e la sostanza di cui si vuol conoscere la quantità, e che questa quantità si deduce appunto dal volume della soluzione titolata necessario per l'esatto compimento della reazione su cui è fondato il metodo. Quindi della soluzione titolata non si deve impiegarne nè di meno nè di più di quella strettamente necessaria per la completa reazione. Operando diversamente si otterrebbero risultati erronei.

Impiegandone di meno si otterrebbero risultati inferiori al vero, cioè la quantità di sostanza che ne risulterebbe sarebbe minore della reale; impiegandone invece di più, la quantità della sostanza da dosarsi sarebbe maggiore di quella realmente contenuta nella soluzione sottoposta al saggio. Si vede quindi di quanta importanza sia il possedere dei mezzi, coi quali accertare la fine della reazione. Questi mezzi si hanno nei cosidetti *indicatori*, i quali sono sostanze, che aggiungonsi alla soluzione in cui si vuol dosare una sostanza, in piccola quantità, e che senza agire su questa, agiscono invece sulla sostanza reattiva, ma solo quando questa ha cessato di agire su quella, e agendo su detta sostanza reattiva, mostrano la fine reazione con un fenomeno sensibile ed appariscente. Così, ad esempio, volendosi dosare la quantità di un alcali col mezzo di una soluzione titolata acida, si aggiunge alla prima qualche goccia di tintura di tornasole, la quale non ha azione sull'alcali. Versando goccia a goccia la soluzione acida nella soluzione alcalina, la prima, finchè havvi alcali libero, non esercita azione sul tornasole; ma quando tutto l'alcali dalla soluzione acida è stato neutralizzato, allora la più piccola quantità di soluzione acida, una sola goccia ed anche meno (se la quantità di tornasole aggiunta alla soluzione alcalina fu piccolissima) basta per volgere il colore azzurro al rosso. Questo cambiamento di colore indica la fine della reazione, ossia che tutto l'alcali che si trovava nella soluzione analizzata è stato saturato o neutralizzato. In questo caso, la tintura di laccamuffa ha fatto l'ufficio di indicatore.

Viceversa, vogliasi dosare un acido col mezzo di una soluzione titolata alcalina: anche in questo caso alla prima si aggiungeranno poche goccie di tintura di tornasole, il cui colore, mentre a contatto con una soluzione alcalina rimane inalterato, volgerà invece al rosso per azione dell'acido. Ma versando nella soluzione di questo, a goccie, la soluzione alcalina, finchè rimarrà libero dell'acido, detto color

rosso si manterrà inalterato, quando esso sarà stato perfettamente neutralizzato, allora il più piccolo e tenue eccesso di soluzione alcalina, annuncierà la neutrazione avvenuta, ossia la fine della reazione, col cambiamento del color rosso del liquido in colore azzurro. Anche in questo caso la tintura di tornasole ha servito da indicatore. Un ultimo esempio, atto a dimostrare l'ufficio degli indicatori, lo troviamo nella determinazione del cloro dei cloruri alcalini col mezzo del nitrato d'argento.

In questo metodo, la quantità di cloro si deduce dal volume di soluzione titolata di nitrato d'argento strettamente necessaria per precipitare totalmente quel metalloide allo stato di cloruro argentico. Orbene, in qual modo potremo assicurarci quando tutto il metallo sarà stato precipitato? Con un mezzo semplicissimo. Basterà aggiungere alla soluzione contenente i cloruri alcune goccie di cromato di potassio, sale il quale non esercita azione alcuna su questi. Versando la soluzione argentica a goccie, il nitrato d'argento precipita il cloro e non agisce sul cromato finchè in soluzione rimangono ancora dei cloruri; ma quando questi vennero totalmente precipitati, allora una goccia di soluzione reattiva aggiunta in più reagisce col cromato di potassio formando cromato d'argento, la cui formazione colla colorazione rossa che gli è propria, annuncia la fine della reazione. Gli indicatori sono numerosi e variano a seconda delle reazioni su cui sono fondati i numerosissimi metodi di determinazione volumetrica. Dei principali di essi faremo cenno, allorquando dovremo occuparci dei metodi volumetrici speciali.

Non è però a tacersi che in alcuni casi speciali non occorre aggiungere alla soluzione delle sostanze, di cui si vuol determinare la quantità, una sostanza indicatrice, facendo quest'ufficio il reattivo stesso. Eccone alcuni esempi. La determinazione volumetrica dell'acido ossalico si eseguisce, come vedremo, mediante una soluzione titolata di permanganato di potassio.

Questo composto salino agisce ossidando l'acido ossalico, e, mentre esercita questo potere ossidante, la sua soluzione, che è di colore rosso violetto, va man mano decolorandosi. In questo metodo la quantità di acido ossalico si deduce dal volume della soluzione titolata di permanganato, che ossidandosi, si decolora. Quando tutto l'acido ossalico si è ossidato, allora la fine della reazione si rende manifesta con una colorazione rosea, che assume il liquido, per la più piccola quantità di soluzione reattiva aggiunta in più dopo la completa ossidazione di quell'acido, ossia finita la reazione. Il reattivo stesso, ossia il permanganato di potassio, come si vede, ha servito da indicatore. Un altro esempio di analisi volumetrica, in cui il reattivo serve per indicare la fine delle reazioni, lo troviamo nella determinazione volumetrica del rame per mezzo del cianuro di potassio, della quale abbiamo fatto cenno più indietro.

Con questo metodo si dosa il rame in soluzione ammoniacale col mezzo di una soluzione titolata di cianuro di potassio, e si deduce la sua quantità dal volume di questa soluzione strettamente necessario per trasformarlo in doppio cianuro di rame e di ammonio.

La soluzione ammoniacale del rame è azzurra: orbene, quando la quantità di soluzione reattiva, che si è aggiunta, è tale, per cui il liquido diventa perfettamente incoloro, allora è segno che tutto il metallo si è trasformato in doppio cianuro, e che la reazione è finita.

Come si vede, in questo caso il reattivo, oltre all'aver prodotto la reazione, ne ha anche indicata la fine col rendere incolora la soluzione, la quale diviene tale perchè il prodotto di essa, al quale ha dato origine la soluzione reattiva, è incoloro.

Non è però da passarsi sotto silenzio che, preparando le soluzioni titolate, non si deve sempre far corrispondere il titolo, il valore, o la quantità delle sostanze reattive in esse sciolte, al loro peso equivalente d'idrogeno, ma si deve sopratutto tener conto delle reazioni particolari per certe analisi. Così, per esempio, lo stagno è tetravalente; ma, quando si serve del cloruro stannoso quale agente di riduzione nelle analisi del ferro, non si prende già il quarto, ma bensì la metà del peso molecolare, come è indicato dall'equazione:

$$2FeCl^3 + SnCl^2 = 2FeCl^2 + SnCl^4$$

dalla quale si rileva che il cloruro stannoso funziona come bivalente, appropriandosi due atomi di cloro del cloruro ferrico per passare a cloruro stannico.

Altrettanto dicasi, quando si fa uso di una soluzione titolata di permanganato di potassio, come agente di ossidazione. Siccome esso sulla sostanza ossidabile agisce in modo che una sua molecola $= 316,26$, mette in libertà 5 atomi di ossigeno corrispondenti a 10 atomi di idrogeno per formare ossido di manganese ossido di potassio:

$$Mn^2O^8K^2 = 2MnO + K^2O + 5O$$

così, affinchè la soluzione di questo sale sia normale nel senso che abbiamo più sopra esposto, esso deve mettere in libertà una quantità di ossigeno equivalente ad un atomo di idrogeno, e per ottenere questo scopo un litro di questa soluzione deve contenere $^1/_{10}$ del peso di due molecole, od $^1/_5$ del peso di una molecola, ossia $\frac{158,13}{5} = $ gr. 31,62.

V'hanno alcuni reagenti i quali agiscono in diverse maniere, a seconda dei casi, e perciò le loro soluzioni titolate hanno un valore diverso a seconda dei casi medesimi. Così il permanganato di potassio può essere impiegato per la determinazione

volumetrica tanto del cobalto che del ferro. In entrambi i casi quel sale agisce come ossidante, trasformando gli ossidi al minimo di quei metalli in ossidi al massimo:

$$2(MnO^4K) + 6CO = 3Co^2O^3 + 2(MnO^2) + K^2O$$
$$2(MnO^4K) + 10FeO = 5Fe^2O^3 + 2(MnO) + K^2O.$$

Da queste equazioni si vede che in entrambe queste reazioni prendono parte due molecole di permanganato di potassio, ma che mentre nel caso del cobalto esse reagiscono con sei molecole di ossido di cobalto, epperciò corrispondono a questa quantità di ossido ed a sei atomi di cobalto, nel caso del ferro invece agiscono su dieci molecole di ossido ferroso e quindi corrispondono a questa quantità di ossido o a dieci atomi di ferro.

Quindi è che se si fosse titolata la soluzione del permanganato per rispetto al ferro, cioè in modo che essa fosse in grado di ossidare un egual volume di soluzione normale di ferro, quando poi questa soluzione fosse impiegata con una soluzione di cobalto di una concentrazione chimicamente equivalente a quella del ferro, essa non potrebbe però avere lo stesso valore; ma avrebbe un grado di azione chimica che sarebbe equivalente a sei decimi di quella, che mostrava per rispetto al ferro. Quando si debbano preparare soluzioni titolate di reattivi che possono servire per la determinazione di sostanze diverse, allora si dà alla soluzione il titolo che serve per la determinazione della massima parte di queste sostanze e per quelle per le quali non si verifica, come per le altre, lo stesso rapporto fra la soluzione e la quantità della sostanza da dosarsi, si stabilisca il rapporto esatto fra il volume della soluzione titolata impiegata e la quantità della sostanza, che realmente gli corrisponde, ricorrendo al calcolo, basato sull'equazione, che esprime la reazione, su cui si fonda il metodo volumetrico speciale impiegato.

Per preparare le soluzioni titolate necessarie nei singoli casi è indispensabile pesare esattamente la sostanza pura, ben secca e polverizzata nella proporzione richiesta dal titolo della soluzione: e così nella proporzione della grammimolecola, se la soluzione deve essere normale, o della decima o centesima parte di questa quantità, quando la soluzione debba essere deci o centinormale.

Pesata la sostanza, se essa è facilmente solubile, la si versa nel matraccio tarato della capacità di un litro, di un decilitro o di un centilitro, se il volume della soluzione che si vuol ottenere deve essere di un litro, di un decilitro o di un centilitro, poi vi si versa, a piccole porzioni, dell'acqua distillata, agitando, finchè sia perfettamente disciolta, e, infine, si aggiunge altr'acqua distillata, sempre agitando con precauzione, sino a che il livello del liquido sia arrivato al tratto circolare, che limita la capacità del matraccio tarato, avendo attenzione che non lo sorpassi. Per evitare che ciò avvenga, e che quindi vada a male la soluzione, è bene, quando il livello della soluzione è giunto quasi vicino al tratto circolare, di compiere il volume necessario, perchè il livello raggiunga l'indicato limite, aggiungendo la quantità d'acqua necessaria, a goccie, mediante una pipetta. Quando la sostanza di cui si deve ottenere la soluzione titolata non è solubilissima, allora la si pone in mortaio di vetro e vi si versa dell'acqua distillata, agitando con precauzione, perchè vi si disciolga nella quantità minore possibile, poi ungendo l'estremità del becco del mortaio, si versa la soluzione ottenuta in un matraccio tarato, che abbia la capacità voluta, curando che non se ne perda la più piccola porzione: se è rimasta indisciolta parte della sostanza, sul residuo si versa nuova quantità di acqua, operando come si disse, e così continuando, finchè sia totalmente sciolta, e lavando infine perfettamente il mortaio con acqua, che anch'essa si versa nel matraccio tarato. Si aggiunge, infine, se occorre, altr'acqua, sino a raggiungere il tratto del matraccio medesimo: dopo di che lo si chiude col suo tappo smerigliato e lo si capovolge più volte, per ottenere una soluzione uniforme ed omogenea, cioè tale che volumi eguali di soluzione contengano quantità precisamente eguali di sostanza.

Per la preparazione delle soluzioni titolate meno concentrate delle normali si può ricorrere a queste, diluendole colla quantità di acqua necessaria per condurle al titolo necessario. Così, ad esempio, volendosi ottenere una soluzione decinormale, si può partire dalla normale. Se ne misurano esattamente, col mezzo di un matraccio tarato della capacità di un decilitro, cm³ 100 e si versano in un matraccio tarato della capacità di un litro, si lava perfettamente il primo con acqua, operando sempre in modo che non si perda la più piccola quantità di liquido, si versa anche l'acqua di lavatura nel matraccio più grande, indi si aggiunge tant'acqua fino al tratto circolare, cioè fino ad ottenere un litro di soluzione, la quale sarà così decinormale, contenendo essa allora la decima parte della soluzione normale, ossia la decima parte della sostanza reattiva che è contenuta in un litro di questa. Quando, invece di un litro di soluzione decinormale, se ne voglia ottenere un decilitro, allora della normale se ne dovranno impiegare cm³ 10, ed in questo caso per misurare questo volume, oltrecchè con un matraccino di questa capacità, si potrà far uso di una buretta graduata. Qualora si voglia preparare una soluzione centinormale si potrà procedere per due vie. Si potranno misurare con relativo matraccetto tarato della corrispondente capacità, o col mezzo di una buretta graduata, cm³ 10 di soluzione normale, o cm³ 100 della soluzione decinormale, e versarli, al solito, nel ma-

tarato d'un litro, e aggiungere tant'acqua
ratto circolare.
ıè l'analisi volumetrica dia risultati esatti, è
ısabile che le soluzioni titolate siano esatte,
esse corrispondano esattamente alla quan-
ıostanza da dosarsi per cui furono titolate, e
sulta dal calcolo in base alle reazioni su cui
i volumetrici si fondano.
nde inoltre necessario, che, una volta prepa-
ondo le norme indicate, le soluzioni titolate,
tate dal commercio, il che non dovrebbe mai
per parte del farmacista, siano verificate o
ate nel titolo.
i eseguisce, pesando una quantità della so-
a dosarsi *purissima*, sciogliendola in acqua e
ovi a poco a poco della soluzione titolata
, fino a reazione compiuta; oppure dosando per pesate la sostanza sciolta; così si può controllare la quantità di acido solforico, e quella dell'acido ossalico, precipitando il primo col cloruro di bario, e il secondo colla calce; e pesando il solfato di bario e trasformando l'ossalato in calce caustica e pesando. Avendo tenuto conto dei cm³ della soluzione titolata impiegati, si fa il calcolo della quantità di soluzione reattiva che, secondo la teoria, si sarebbe dovuto impiegare pel compimento della reazione; se questa quantità, ossia il numero dei cm³ calcolato, è esattamente quello impiegato, allora la soluzione reattiva sarà esatta, ossia del giusto titolo. Così, ad es., suppongasi d'aver pesato gr. 0,5 di acido ossalico. Se la soluzione normale di soda era di giusto titolo, se ne dovrebbero impiegare per la neutralizzazione cm³ 7,6, poichè:

$$\frac{63}{C^2H^2O^4 + 2H^2O} : \frac{\text{cm}^3\,1000}{\text{NaHO}} :: \text{gr.}\,0,5 : x. \quad x = \frac{1000 \times \text{gr.}\,0,5}{63} = 7,6.$$

sarà esatta la soluzione se il numero dei
piegati sarà maggiore o minore. Vediamo in
do si potrà correggerne il titolo. Suppongasi
numero dei cm³ impiegati invece di 7,6 sia
7: sarà segno che la quantità di soda impie-
r la preparazione della soluzione di soda
era più grande della richiesta.
l caso, per correggerne il titolo, converrà
ere la quantità d'acqua strettamente neces-
erchè raggiunga il titolo necessario. Ecco come si calcola questa quantità. Essendo in cm³ 7 della soluzione impiegata contenuta la quantità di idrossido di sodio, che si deve contenere in cm³ 7,6 della soluzione normale quando essa è ben titolata, si comprende come aggiungendo ai cm³ 7 della prima cm³ 0,6 di acqua, questa sarà condotta al giusto titolo. Avendosi cm³ 500 di detta soluzione inesatta, questa quantità potrà ridursi al giusto titolo, aggiungendo la quantità d'acqua che è data dalla seguente proporzione:

$$\text{cm}^3\,7 : \text{cm}^3\,0,6 :: 500 : x = x = \frac{\text{cm}^3\,0,6 \times 500}{\text{cm}^3\,7} = \text{cm}^3\,42,8.$$

ungendo adunque a 500 cm³ di soluzione
titolata di soda caustica cm³ 42,8 d'acqua,
anno cm³ 542,8 al giusto titolo.
do, invece di 7,6 cm³ di soluzione di soda,
ssero impiegati cm³ 8, ciò starebbe ad indi-
la soluzione non contiene la quantità di
cessaria, ossia che essa è più allungata del necessario. Ed allora la si concentrerà a leggero calore e con tutte le precauzioni, finchè abbia acquistato il giusto titolo, cioè finchè i cm³ 8 siano ridotti a cm³ 7,6, e, se la quantità totale di soluzione che si vuol ridurre, era di cm³ 500, finchè sia ridotta a cm³ 475, poichè:

$$\text{cm}^3\,8 : \text{cm}^3\,0,4 :: \text{cm}^3\,500 : x = x = \frac{\text{cm}^3\,500 \times \text{cm}^3\,0,4}{\text{cm}^3\,8} = \text{cm}^3\,25.$$

$$\text{cm}^3\,500 - \text{cm}^3\,25 = \text{cm}^3\,475.$$

odo analogo si verificherà e si correggerà il
lle altre soluzioni titolate.
superfluo il dire che il metodo indicato per
ere il titolo delle soluzioni, quando queste
ono una quantità di sostanza reattiva inferiore
richiesta, non è applicabile allorchè questa
e, come è il caso della determinazione volu-
degli acidi volatili, quali l'acetico, il formico,
anico, ecc. In questi casi o si rinnovano le
i, o, di quelle ottenute a titolo inferiore, si
vare come di soluzioni titolate empiriche,
si sempre calcolare la quantità di sostanza da dosarsi, cui un determinato volume di esse e quindi in ogni cm³ corrisponde.

Un'altra attenzione da aversi nella preparazione delle soluzioni titolate, è quella relativa alla temperatura alla quale si preparano o si conservano, poichè è noto che la temperatura influisce sul volume delle medesime e quindi sul loro titolo. La temperatura alla quale, secondo Mohr, si devono graduare le burette ed ottenere e conservare le soluzioni titolate, è di 17°,5 C. Si è scelta questa temperatura perchè, durante l'inverno i laboratori sono forniti di caloriferi ed in estate essa non supera quasi mai l'indicato

limite. Nella preparazione delle soluzioni titolate non si deve mai dimenticare che i sali da sciogliersi nell'acqua modificano sensibilmente il volume del liquido. Altrettando accade mescolando soluzioni di sali e di acidi diversi. Con soluzioni assai concentrate la condensazione del volume è sempre considerevole. Così preparando queste soluzioni per la analisi volumetrica o diluendole con un volume di acqua, allo scopo di servirsi di una porzione qualunque per una ricerca, è necessario lasciare al miscuglio liquido il tempo necessario, affinchè riprenda il suo volume costante alla temperatura costante. Se si conosce la ricchezza di una soluzione titolata a una temperatura nota, la ricchezza che corrisponde ad un'altra temperatura non può essere calcolata se non si conosce il coefficiente di dilatazione del liquido.

Per ciò che riguarda la conservazione delle soluzioni titolate, è chiaro che non si potranno conservare a lungo quelle che si alterano con somma facilità. Tali sono le soluzioni di cloruro stannoso, di anidride solforosa, d'iposolfito di sodio e di permanganato di potassio. Quando queste furono conservate per qualche tempo, è necessario verificarne il titolo prima di farne uso. La verifica del titolo si eseguisce impiegando allo stato di chimica purezza quella medesima sostanza per il cui dosamento si adopera la soluzione titolata. Così si voglia dosare il ferro col permanganato di potassio; per verificare il titolo della soluzione di questo sale si ricorrerà ad una soluzione contenente una quantità nota di ferro puro. Altrettanto dicasi per la soluzione titolata di iposolfito di sodio (per il dosamento del jodo) di permanganato di potassio (per la determinazione dell'acido ossalico).

Per verificare il titolo di queste soluzioni si ricorrerà ad una nota quantità di jodo purissimo nel primo caso, e ad una nota quantità di acido ossalico, parimente purissimo, nel secondo caso. In questi casi la soluzione reattiva, come abbiamo già accennato altrove, non sarà più normale, ma empirica, poichè non occorrerà correggere il titolo trovato per renderlo normale, ma si terrà conto del titolo attuale, poichè, per la facile alterabilità di quelle sostanze, queste soluzioni, ridotte normali oggi, non sarebbero più normali domani.

Per conservare le soluzioni, alterabili all'aria, si sono immaginati dei recipienti di forma speciale. Così per le soluzioni alcaline, come fu già detto, si usano delle bottiglie portanti un tappo pel cui foro passa, innalzandosi, un tubo contenente della calce caustica, che ha per ufficio di trattenere l'anidride carbonica dell'aria. Per conservare certe soluzioni alterabili all'aria, si è suggerito di conservarle entro bottiglie Mariotte, a due tubulature, l'una inferiore e l'altra superiore.

La superiore porta un tappo per cui passa un tubo piegato ad angolo retto in comunicazione con l'aria. Per l'inferiore passa un tubo che si ripiega in basso e munito di chiave o di pinza a molla. Si versa nella bottiglia prima la soluzione e poi la si ricopre di uno strato di petrolio puro per illuminazione, il quale, essendo più leggiero della soluzione, galleggia sopra di essa difendendola dall'aria.

Se ne fa uso aprendo la chiave, la quale lascia discendere la soluzione nella buretta, mentre l'aria che entra nella bottiglia per sostituire il vuoto lasciato dal volume della soluzione che discende, non può nuocere alla soluzione che resta nella bottiglia, perchè protetta dallo strato di petrolio. Del resto le soluzioni che si alterano per la luce, come quella di nitrato d'argento, quando debbansi conservare qualche tempo, debbono essere conservate in bottiglie di vetro nero o giallo. Le bottiglie poi debbono essere a tappo a smeriglio ed a chiusura ermetica, per impedire l'evaporazione che ne farebbe alterare il titolo.

Ma siccome anche nelle bottiglie ben chiuse l'evaporazione, sebbene più limitata, avviene egualmente ed il vapor acqueo che si forma, si condensa in goccioline sulla parte vuota della bottiglia quando questa non è affatto piena, così, prima di versare nelle burette la soluzione si deve agitarla, perchè quelle goccioline si mescolino colla soluzione, affinchè questa non alteri il suo titolo. Chiuderemo questo importante argomento delle soluzioni, accennando come sia ottima cosa atta a facilitare i calcoli al momento del bisogno quella di incollare sulla bottiglia, oltre al nome della soluzione, il suo titolo, se cioè sia normale, decinormale o centinormale, la quantità della sostanza reattiva contenuta in cm^3 1000 di essa ed a quanto corrisponda della sostanza da dosarsi un cm^3 di essa. Così, trattandosi ad esempio della soluzione titolata normale di soda caustica, nel mezzo, a caratteri più grandi, deve star scritto o stampato:

Soluzione normale di soda caustica

e poi a caratteri più piccoli:

cm^3 1000	= gr. 40		di NaHO	
» 1	= »	0,063	» acido	ossalico
» 1	= »	0,060	» »	acetico
» 1	= »	0,049	» »	solforico
» 1	= »	0,036	» »	cloridrico
» 1	= »	0,075	» »	tartarico.

Finiremo l'importante argomento delle soluzioni titolate dicendo del modo pratico di adoperarle. Si incomincia dal riempire della soluzione titolata da adoperarsi la buretta, al di là dello zero, poi aprendo la chiavetta si fa discendere la soluzione versata in eccesso a goccie in un bicchiere fino a che sia giunto allo zero della graduazione: allora si chiude la chiavetta e si pone nella rispettiva bottiglia la soluzione posta

n eccesso: quindi si pone al disotto della provetta
n altro bicchiere, per lo più di forma cilindrica,
ontenente la soluzione della sostanza che si vuol
osare. L'estremità della buretta deve essere posta
oco lontana dall'apertura del bicchiere e nella dire-
ione del centro. Si apre con precauzione la chiave
ella buretta e si fa discendere la soluzione reattiva,
nentre con bastoncino di vetro si agita la soluzione
ontenente la soluzione da dosarsi, e si continua a
arla discendere finchè sia terminata la reazione, il che
arà reso manifesto dall'indicatore, che si sarà me-
colato alla sostanza da dosarsi. Non bisogna in alcun
nodo eccedere nell'impiego della soluzione titolata.

Qualche volta la reazione su cui è fondato un
netodo volumetrico non si compie che facendo inter-
enire il calore. È questo il caso della determina-
ione del glucosio per mezzo di una soluzione titolata
upro-alcalina. In tali casi la soluzione da dosarsi
i pone in un bicchiere di vetro che resiste al calore
enza rompersi, posto sopra una rete metallica, scal-
lata con una lampada sottostante. Il modo di operare
è lo stesso ora descritto. Ed ora, dopo avere esposto i principî ed i metodi generali dell'analisi volumetrica, passiamo ad occuparci delle loro principali applicazioni alla determinazione delle sostanze principali e specialmente a quelle di cui è fatto cenno nella *Pharm. Uff.*

Dei metodi volumetrici fondati sulle reazioni per saturazione. — Questi metodi essendo destinati per le determinazioni quantitative degli alcali e degli acidi, come già abbiamo avuto occasione di accennare, sono detti metodi alcalimetrici e acidimetrici e compresi tutti sotto le denominazioni di *alcalimetria* e *acidimetria*.

1° *Alcalimetria.* — Per dosare volumetricamente gli alcali si ricorre alle soluzioni titolate acide. La soluzione acida, che si preferisce è quella normale di acido ossalico, che si prepara pesando gr. 63,0 ($^1/_2$ grammimolecola) di acido cristallizzato e puro, e sciogliendolo, nel modo già esposto in tant'acqua quanto basta per farne un litro.

Cm^3	1000	di questa soluzione	corrispondono a	gr.	40	di NaHO	(una grammimolecola)
»	1	»	corrisponde a	»	0,040	di id.	
»	1000	»	corrispondono a	»	56,00	di KHO	id.
»	1	»	corrisponde a	»	0,056	di id.	
»	1000	»	corrispondono a	»	53,00	di CO^3Na^2	(una semi-grammimolecola)
»	1	»	corrisponde a	»	0,053	di id.	
»	1000	»	corrispondono a	»	17,00	di NH^3	(una grammimolecola)
»	1	»	corrisponde a	»	0,017	di id.	

Il metodo operatorio è quello già indicato. Diversi
ono gli indicatori della fine della neutralizzazione.
iià abbiamo fatto cenno della tintura di tornasole,
he per la più piccola quantità di soluzione acida
ggiunta dopo avvenuta la neutralizzazione, dà segno
i questa col cangiamento della tinta azzurra in rosso.
n altro indicatore sensibile nell'analisi alcalimetrica
la soluzione alcolica di fenolftaleina. Questa in
oluzione neutra o acida è incolora, mentre è di
olore rosso violetto in soluzioni alcaline. Per cui
vendosi una soluzione alcalina, a cui si siano
ggiunte alcune goccie di detta soluzione, essa sarà
i colore rosso violetto, ma una volta che con una
oluzione titolata acida siasi neutralizzato l'alcali, il
quido pel più piccolo eccesso di essa diviene inco-
oro, e ciò serve ad indicare la fine della reazione;
tintura di curcuma, che in presenza di alcali è di
olor rosso bruno, il quale per il più piccolo eccesso
i acido passa al color giallo naturale può pur ser-
ire da indicatore. La soluzione di cocciniglia, che
di color giallo rosso, e che gli alcali volgono al
ioletto e gli acidi ritornano al giallo, la soluzione
i orange di Poirrier, o *metilorange*, che cogli alcali
on muta il suo colore ranciato, ma per la più pic-
ola quantità di un acido assume una colorazione
ssa distinta, la tropeolina 000 il cui colore giallo
passa al rosso magenta in presenza degli alcali, e volge al suo colore primitivo pel più piccolo eccesso di un acido; l'eosina che è colorata in rosso dagli alcali e diventa incolora cogli acidi; l'acido rosolico il cui colore è rosso violetto in presenza degli alcali e diventa incoloro o tutt'al più di lieve color giallo cogli acidi e finalmente la soluzione di rosso di Congo, che in presenza di alcali è di color rosso e pel più lieve eccesso di acidi passa all'azzurro, sono altrettanti indicatori sensibili che sono utilizzati nell'alcalimetria. Invece della soluzione normale di acido ossalico, si può far uso delle soluzioni normali di HCl, solforico e nitrico. Le quantità di alcali o di sostanze alcaline corrispondenti ad un dato volume di questi, sono le stesse di quelle che corrispondono al medesimo volume di soluzione di acido ossalico.

Per preparare queste soluzioni titolate acide si può partire da una quantità di un alcali pesata o stabilita mediante la soluzione titolata di acido ossalico, oppure se ne può stabilire il titolo partendo dal carbonato sodico puro e anidro, del quale se ne pesa una quantità corrispondente alla semi-grammimolecola, e si scioglie al solito in una quantità d'acqua sufficiente per fare un litro. Le soluzioni di detti acidi devono corrispondere centimetro cubico per

centimetro cubico a quella del carbonato sodico: di modo che ogni cm^3 di esse corrisponderà a gr. 0,053 di questo sale.

Queste soluzioni titolate acide normali possono servire anche per la determinazione delle basi terralcaline, calce, barite, stronziana:

Ogni cm^3 di esse corrisponderà a gr. 0,0855 di BaH^2O^2
» » » » 0,0370 di CaH^2O^2
» » » » 0,06065 di SrH^2O^2.

La *Pharm. Uff.* fonda spesso sopra un saggio alcalimetrico i metodi per stabilire la purezza o la bontà di alcune sostanze medicamentose di natura alcalina o che si possono mediante il calore trasformare in una quantità equivalente di alcali. Così essa prescrive il saggio alcalimetrico della potassa e della soda caustica, dell'ammoniaca, dell'acqua di calce, della chinina, dei carbonati di ammonio, di potassio, di sodio e di litio non che degli acetati di sodio, di potassio, del biossalato di potassio, del salicilato e benzoato di sodio, del tartrato acido e neutro di potassio, dopo avere fatto trasformare questi ultimi sali nei rispettivi carbonati alcalini mediante il calore. Vediamo in qual modo essa con questo metodo stabilisca la bontà o il titolo, che deve avere, l'acqua di calce; cm^3 100 di essa, secondo la *Pharm. Uff.* debbono contenere gr. 0,15 di CaH^2O^2, epperciò debbono richiedere per essere neutralizzati cm^3 4 di HCl normale. Il calcolo per arrivare a questo risultato è dei più semplici:

gr. 37 : 1000 cm^3 : : gr. 0,15 : x.
CaH^2O^2 HCl.*norm.*

$$x = \frac{1000 \times 0{,}15}{37} = \text{appross. } 4.$$

La stessa prescrive che la potassa caustica deve essere di purezza tale, che gr. 1 di essa debba richiedere cm^3 17 di soluzione normale di acido ossalico. Supponendo la potassa pura, ecco come conviene calcolare per conoscere il numero dei cm^3 di soluzione acida, che 1 gr. di essa richiede per essere neutralizzato:

gr. 56 KHO : 1000 cm^3 : : 1 : x.
$C^2H^2O^4$. *norm.*

$$x = \frac{1000}{56} = cm^3\ 17{,}8.$$

Se la potassa fosse pura 1 gr. di essa richiederebbe cm^3 17,8 di soluzione normale di acido ossalico; invece la *Pharm. Uff.* prescrive che gr. 1 di essa sia saturata da soli cm^3 17 di soluzione acida; dunque non prescrive che la potassa caustica officinale sia assolutamente pura, ma che contenga tanto alcali reale quanto corrisponde a cm^3 17 di soluzione normale di acido ossalico.

Un altro esempio dell'applicazione dell'alcalimetria alla determinazione quantitativa delle sostanze medicamentose, e per stabilirne il grado di purezza, lo abbiamo nell'acetato di potassio e nel salicilato dello stesso metallo. È noto che l'acetato di potassio scaldato si trasforma in carbonato neutro, e che due molecole di esso dànno una molecola di carbonato di potassio.

Una molecola di carbonato di potassio = 138 corrisponde a 2 molecole di acetato di potassio = = 196; per cui dalla quantità di carbonato di potassio, in cui pel calore si trasforma quell'acetato si può dedurne la quantità di esso. Ora la quantità del carbonato alcalino si deduce dalla quantità di soluzione normale di acido ossalico necessaria per neutralizzarlo. Orbene, la *Pharm. Uff.* prescrive che l'acetato di potassio sia di purezza tale, che gr. 1 di esso, calcinato, richiegga per essere neutralizzato cm^3 10,2 di soluzione normale di acido ossalico. Il calcolo si eseguirà, partendo dal dato che 2 molecole di acetato corrispondono a una molecola di carbonato neutro:

196 : 138 : : 1 : x.
2 molec. di acet. 1 mol. di CO^3K^2

$$x = \frac{138}{196} = 0{,}704.$$

Gr. 1 di acetato di potassio puro e calcinato si trasformano in gr. 0,704 di carbonato neutro di potassio. Ora si tratta di vedere a quanti cm^3 di soluzione normale di acido ossalico corrisponderà questa quantità di carbonato alcalino, al quale scopo basterà istituire la seguente proporzione;

69 : 1000 cm^3 : : gr. 0,704 : x.
CO^3Na^2 $C^2H^2O^4$. *norm.*

$$x = \frac{1000 \times \text{gr. } 0{,}704}{69} = \text{cm. } 10{,}2.$$

69 rappresenta la metà del peso molecolare del carbonato di potassio, corrispondente alla quantità di acido ossalico (mezza molecola) contenuta in un litro della sua soluzione normale.

Con calcolo analogo si troverà il numero dei cm^3 di detta soluzione acida necessari per saturare i carbonati alcalini, in cui si trasformano l'acetato di sodio, il benzoato di sodio, il salicilato di sodio, il biossalato di potassio, il tartrato neutro e acido di potassio, dal qual numero si deduce poi il grado maggiore o minore di loro purezza.

2° *Acidimetria.* — Dopo quanto abbiamo detto sull'alcalimetria poco ne rimane a dire dell'acidimetria. L'acidimetria è quella parte dell'analisi volumetrica

ale si occupa della determinazione quantitativa acidi. Si eseguisce in modo simile e parallelo llo, con cui si compie l'alcalimetria: e come per a si usano soluzioni titolate acide, dalla cui tità, impiegata per la neutralizzazione, si deduce a degli alcali, così dalla quantità delle soluzioni te alcaline, occorrente per neutralizzare gli , deducesi la quantità di questi. Si usano solu- normali alcaline: quali quelle di soda caustica, rbonato di sodio purissimo. La prima preparasi ndo la soluzione di soda colla soluzione nor- di acido ossalico, la quale si può, come già si , ottenere sciogliendo gr. 63 di acido ossalico , ossia la sua semi-grammimolecola in tanta a, quanto è necessaria per formare un litro di ione. Un litro di tale soluzione di soda caustica contenere esattamente gr. 40 d'idrossido di puro, cioè la grammimolecola ossia la quantità strettamente necessaria per saturare la quantità di acido ossalico contenuta in un litro di soluzione normale di quest'acido, ossia gr. 63, ossia la semigrammimolecola di esso. Così preparata questa soluzione deve corrispondere centimetro cubico per centimetro cubico a quella di detto acido. Si può anche preparare la soluzione titolata alcalina pesando direttamente gr. 53 di carbonato di sodio anidro puro e sciogliendoli nella quantità d'acqua, che occorre per formare un litro. Questa quantità di carbonato di sodio rappresenta la semi-grammimolecola di questo sale, necessaria per neutralizzare esattamente gr. 63 di acido ossalico ossia la sua semi-grammimolecola, essendo quel sale alcalino, come l'acido ossalico, un composto bivalente. Anche la soluzione di questo sale deve essere preparata in modo che corrisponda centimetro cubico per centimetro cubico a quella dell'acido ossalico.

Cm³ 1 di questa soluzione corrisponde a	gr.	0,0365	di	HCl	acidi monobasici
» » » »	»	0,063	di	NO^3H	
» » » »	»	0,060	di	$C^2H^4O^2$	
» » » »	»	0,138	di	$C^7H^6O^3$	
» » » »	»	0,102	di	$C^5H^{10}O^2$	
» » » »	»	0,075	di	$C^4H^6O^6$	acidi bibasici.
» » » »	»	0,059	di	$C^4H^6O^4$	
» » » »	»	0,049	di	SO^4H^2	

li indicatori di cui si fa uso nell'acidimetria per lo più gli stessi adoperati per l'alcalimetria. si si aggiungono alle soluzioni nelle quali si le dosare un acido alcune goccie tintura di torle, che finita la neutralizzazione pel più piccolo sso di alcali cangia la colorazione rossa, prodotta acido, nel colore azzurro primitivo, o di soluzione lica di fenolftaleina, la quale da incolora che in presenza degli acidi per il più piccolo eccesso lcali si tinge in rosso violetto; di tintura di cura, il cui colore giallo per la stessa causa passa osso bruno; di soluzione eosina, che da incolora rrà rossa; di soluzione acido rosolico, che colo- in rosso violetto in presenza di acidi, diventerà lora; di soluzione di cocciniglia, che muterà il colore giallo rosso in violetto; di soluzione di *ilorange*, la cui colorazione rossa in presenza di acido, passerà al ranciato pel più lieve eccesso lcali; di soluzione di tropeolina 000, il cui colore lo per azione degli acidi, si muterà in rosso maa, e di soluzione di rosso di Congo la quale in enza di acidi è di color azzurro, e per la più la quantità di alcali liberi passa al rosso scar. Molti sono gli acidi, dei quali la *Pharm. Uff.* crive di dosare volumetricamente la quantità, stabilirne il grado di purezza: fra questi ricormo l'acido acetico concentrato e diluito, l'acido oico, l'acido citrico, gli acidi cloridrico concen- e diluito, il nitrico concentrato e diluito, l'acido ossalico, salicilico, solforico concentrato e diluito, l'acido succinico, tartarico e valerianico. La Farmacopea per controllare il grado di purezza di essi, esige che gr. 1 di detti acidi richiegga un determinato numero di cm³ di soluzione normale di soda, precisamente come fa per le sostanze alcaline. Così essa prescrive che l'acido acetico officinale contenga non meno del 96 $^0/_0$ di $C^2H^4O^2$ reale: epperciò gr. 1 di acido acetico destinato per gli usi farmaceutici, convenientemente diluito, deve richiedere per essere neutralizzato non meno di cm³ 17 di soluzione normale di soda. Infatti se:

$$\underset{C^2H^4O^2}{63} : \underset{NaHO}{1000 \text{ cm}^3} :: \text{gr. } 0{,}96 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times \text{gr. } 0{,}96}{63} = \text{cm}^3\ 17.$$

63 rappresenta il peso molecolare dell'acido acetico, ossia la quantità di acido strettamente necessaria per saturare cm³ 1000 di soluzione di soda normale: gr. 0,96 è la quantità di acido acetico reale che si deve trovare in gr. 1 di acido acetico officinale.

Ciò che si è detto per rispetto all'acido acetico è perfettamente applicabile agli altri acidi suaccennati. Siccome le soluzioni titolate degli alcali caustici assorbono anidride carbonica, alterandosi e cangiando di titolo, così conservansi in bottiglie chiuse da un tappo, per cui passa un tubo a cloruro di calcio

ripieno di un miscuglio di solfato di sodio e di calce caustica (fig. 146).

Dei metodi fondati sulle reazioni per precipitazione. — Sono quelli, col mezzo dei quali deducesi la quantità di una sostanza dalla quantità di una

Fig. 146. — Boccia per conservare le soluzioni alcaline titolate.

soluzione titolata di una sostanza reattiva, necessaria alla totale precipitazione di quella. Sono oltremodo numerosi questi metodi e non pochi quelli, che dalla *Pharm.* sono prescritti, per la determinazione quantitativa di diverse sostanze e per stabilirne il grado di purezza. Tale è ad esempio quello della determinazione della quantità dell'acido cianidrico nell'acqua di mandorle amare. La *Pharm. Uff.* prescrive che quest'acqua debba contenere l'1 $^0/_{00}$ di acido cianidrico, e perciò in base a questa prescrizione richiede che cm³ 27 di acqua di mandorle amare diluiti con cm³ 50 di acqua, e agitati con lieve eccesso di latte di magnesia, e di alcune goccie di soluzione di cromato di potassio, debbano precipitare tutto l'acido cianidrico, che contengono, con cm³ 10 di soluzione decinormale di nitrato di argento.

Per la pratica di questo metodo veggasi il *Commentario*, vol. I, parte 1ª, pag. 184, *Acqua distillata di mandorle amare* nell'art. **Acque distillate**.

Lo stesso metodo è impiegato dalla *Pharm. Uff.* per la determinazione quantitativa del bromo nei bromuri di potassio, di sodio e di ammonio, onde stabilire il grado di purezza di questi composti; essa impiega a questo fine la soluzione decinormale di nitrato d'argento col cromato di potassio come indicatore. Il nitrato d'argento precipita totalmente il bromo allo stato di bromuro d'argento:

$$AgNO^3 + KBr = AgBr + KNO^3$$
$$AgNO^3 + NH^4Br = AgBr + NH^4NO^3$$
$$AgNO^3 + NaBr = AgBr + NaNO^3.$$

La più piccola quantità di nitrato d'argento, aggiunta in più dopo la precipitazione del bromo, produce col cromato di potassio colorazione rossa, la quale anche in questi casi è il segnale della compiuta reazione. Dalle equazioni su riferite si rileva che una molecola di nitrato = 170 d'argento precipita una molecola di KBr = 119, una molecola di bromuro di ammonio = 98, e una molecola di bromuro di sodio = 103; epperciò cm³ 1000 di soluzione $\frac{N}{10}$ di NO³Ag, che contengono gr. 17 (ossia il decimo della grammimolecola di questo sale) precipiteranno e corrisponderanno al decimo della grammimolecola di detti sali, ossia a gr. 11,9 di KBr, gr. 9,8 di NH⁴Br e a gr. 10,3 di bromuro di sodio, e un cm³ della medesima precipiterà e corrisponderà alla millesima parte di queste quantità, cioè a gr. 0,0119 di KBr, a gr. 0,098 di NH⁴Br e a gr. 0,010 di NaBr.

La *Pharm. Uff.*, volendo che questi sali siano puri, prescrive che:

Gr. 0,10 di KBr corrispondano cm³ 8,4 di soluzione $\frac{N}{10}$ di NO³Ag
» 0,10 di NH⁴Br » » 10,2 » » »
» 0,10 di NaBr » » 9,7 » » »

Infatti se: Gr. 11,9 di KBr corrispondono a 1000 cm³ di detta soluzione
» 9,8 di NH⁴Br » » » »
» 10,3 di NaBr » » » »

gr. 0,10 di ciascun sale dovranno corrispondere all'indicato numero di cm³ di soluzione argentica:

Gr. 11,9 di KBr : 1000 cm³ : : gr. 0,10 : x.

$$x = \frac{1000 \times \text{gr. } 0{,}10}{11{,}9} = \text{cm}^3\ 8{,}4.$$

Gr. 9,8 di NH⁴Br : 1000 cm³ : : gr. 0,10 : x.

$$x = \frac{1000 \times \text{gr. } 0{,}10}{9{,}8} = \text{cm}^3\ 10{,}2.$$

Gr. 10,3 di NaBr : 1000 cm³ : : gr. 0,10 : x.

$$x = \frac{1000 \times \text{gr. } 0{,}10}{10{,}3} = \text{cm}^3\ 9{,}7.$$

per il saggio del joduro di potassio la *Uff.* prescrive un saggio volumetrico che però in condizioni diverse. Essa prescrive luro di potassio officinale sia di tale purezza 25 di soluzione all'1 % di questo sale, ti cioè gr. 0,25 del medesimo, trattati con 8 di soluzione decinormale di NO^3Ag, e con acido nitrico, più non precipitino, azione, nè con nitrato d'argento, nè con ridrico. Quando il KJ è puro, il jodo di 5 del medesimo è totalmente precipitato ato numero di cm³ di soluzione d'argento.

$$AgNO^3 + KJ = AgJ + KNO^3.$$
$$\ \ 170 \quad\ 166$$

)00 cm³ di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento, ti il decimo della grammimolecola di questo pitano totalmente gr. 16,6, ossia il decimo mmimolecola di KJ.

i, se gr. 16,6 di KJ esigono cm³ 1000 di argentica, gr. 0,25 dello stesso sale puro no appunto cm³ 14,8 della medesima.

$$16,6 : 1000 :: 0,25 : x.$$

$$= \frac{1000 \times \text{gr. } 0,25}{16,6} = \text{cm. } 15.$$

si vede, che la Farmacopea ufficiale non luro di potassio purissimo, poichè quando , avrebbe prescritto che si debbano impie- 15, e non 14,8 di soluzione argentica per re totalmente il jodo dai gr. 0,25 di KJ. netodo analogo determina la purezza dei i di apomorfina, di cocaina, di morfina, di na, di chinina, che deduce dalla quantità loridrico, che contengono, ossia dal numero li soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO^3$, necessario per re cm³ 10 di soluzione all'1 % ossia di ciascun sale. Orbene questa quantità di ale deve esigere per essere precipitata:

di NO^3Ag $\frac{N}{10}$ pel cloridrato di apomorfina
» » di chinina
» » di cocaina
» » di morfina
» » di pilocarpina.

una molecola di cloridrato di apomorfina, 303,5, contenendo una molecola di HCl de a una molecola di nitrato d'argento = ed un decimo di molecola di quel sale cioè contenente un decimo di molecola di acido , corrisponde ad un decimo di molecola di l'argento = 17,0; epperciò cm³ 1000 di soluzione $\frac{N}{10}$ di questo sale, i quali contengono un decimo della grammimolecola di nitrato d'argento = gr. 17,00, corrisponderanno a gr. 30,35 di cloridrato di apomorfina, ossia al decimo della sua grammimolecola: epperciò se gr. 30,35 di questo sale sono interamente precipitati e corrispondono a 1000 cm³ di soluzione $\frac{N}{10}$ di NO^3Ag; gr. 0,10 di questo sale saranno precipitati e corrisponderanno perfettamente a cm³ 3,2 di detta soluzione di nitrato d'argento. Infatti:

$$\text{Gr. } 30,85 : 1000 \text{ cm}^3 :: \text{gr. } 0,10 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times \text{gr. } 0,10}{30,35} = \text{cm}^3\ 3,2.$$

Facendo lo stesso ragionamento per rispetto agli altri cloridrati si troverà, che il numero dei cm³ di soluzione argentica corrispondenti a gr. 0,10 dei medesimi, è precisamente quello prescritto dalla *Pharm. Uff.* per stabilirne il grado di purezza.

Per determinare la purezza del cloralio e della canfora monobromata la *Pharm. Uff.* determina col mezzo della soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento il cloro e il bromo contenuto in questi due composti. Per eseguire questa determinazione scioglie gr. 0,10 di cloralio idrato in poca acqua, e sulla soluzione fa reagire lo zinco in eccesso in presenza di acido acetico. Si svolge idrogeno allo stato nascente, che trasforma il cloro in acido cloridrico, che poi si dosa colla soluzione di NO^3Ag.

Una molecola di cloralio idrato = 165,5 contiene tre atomi di cloro, che si trasformano in altrettante molecole di acido cloridrico:

$$C^2HCl^3O + H^2O + 3H^2 = C^2H^4O^2 + H^2O + 3HCl.$$

Perciò tre molecole di acido cloridrico corrispondono a una molecola di cloralio idrato. D'altra parte 3 molecole di acido cloridrico sono precipitate e corrispondono a tre molecole di nitrato d'argento, o più semplicemente una molecola di acido cloridrico corrisponde a un terzo di molecola di cloralio idrato = 55,166 e a una molecola di nitrato d'argento = 170.

Quindi cm³ 1000 di soluzione normale di nitrato d'argento (contenente la grammimolecola di questo sale = gr. 170) corrisponderà a gr. 36,5 (grammimolecola dell'HCl) e a gr. 55,166 di cloralio idrato, ossia al terzo della sua grammimolecola: epperò cm³ 1000 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrisponderanno alla decima parte di una molecola di acido cloridrico = 3,65 e alla decima parte del terzo della molecola di cloralio idrato, ossia a gr. 5, 5166. Quindi se questa quantità di cloralio

idrato corrisponde a cm^3 1000 di soluzione argentica: gr. 0,10 corrisponderanno a cm^3 18,1.

Infatti:

$$5,516 : 1000 :: gr.\ 0,10 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times gr.\ 0,10}{5,516} = cm^3\ 18,1.$$

Anche in questo caso s'impiega come indicatore il cromato di potassio.

Con metodo analogo prescrive la *Pharm. Uff.* di stabilire la purezza della canfora monobromata. Un grammo di essa disciolto a caldo in un miscuglio di 1 vol. di acido solforico diluito e 5 di alcol e fatto reagire con zinco in eccesso, dà un liquido, il quale filtrato a reazione finita e colorato con qualche goccia di soluzione di cromato di potassio, richiede cm^3 43,2 di soluzione decinormale d'argento per produrre color rosso persistente. La canfora monobromata contiene un atomo di bromo il quale per azione dell'idrogeno nascente si muta in acido bromidrico:

$$C^{10}H^{15}BrO + 8H^2 = C^{10}H^{16}O + HBr.$$

Come si vede da questa equazione, una molecola di canfora monobromata = 231 si trasforma in una di HBr per modo che una molecola di questo corrisponde ad una molecola di quel composto, per cui dosando con una soluzione titolata di nitrato d'argento quest'acido, dalla sua quantità si potrà dedurre quella dell'acido bromidrico e da questa quella della canfora monobromata, che gli corrisponde.

Perciò impiegando una soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento, cm^3 1000 di questa corrisponderanno al decimo della molecola di HBr, o ciò che equivale alla stessa cosa al decimo della molecola della canfora monobromata, cioè a gr. 23,1: e quindi se questa quantità corrisponde a cm^3 1000 di soluzione titolata $\frac{N}{10}$ di NO^3Ag, gr. 1 corrisponderà a cm^3 43,2 di questa. Infatti:

$$Gr.\ 23,1 : 1000\ cm^3 :: 1 : x.$$

$$x = \frac{1000}{23,1} = 43,2.$$

La soluzione decinormale di nitrato d'argento, della quale la *Pharm. Uff.* fa uso così frequente, si prepara sciogliendo gr. 17 di NO^3Ag puro in tanta acqua quanta è strettamente necessaria per formare un litro. Prova che essa è di giusto titolo si è che cm^3 10 di essa trattati con eccesso di acido cloridrico, devono dare un precipitato, il quale, lavato, seccato e fuso al riparo della luce, deve pesare esattamente gr. 0,1425 (AgCl). Questa soluzione deve essere conservata riparata dalla luce.

È facile il vedere che, come la soluzione $\frac{N}{10}$ d'argento può servire a determinare la quantità del cloro contenuto nei cloruri metallici, e nei cloridrati delle basi organiche, così, viceversa, una soluzione $\frac{N}{10}$ normale di cloruro di sodio possa servire per dosare l'argento nel nitrato di questo metallo, e il nitrato stesso. E di questo metodo si serve appunto la *Pharm. Uff.* per stabilire la quantità di nitrato di argento contenuta nel ***nitrato d'argento fuso con nitrato di potassio***. Quando il cloruro di sodio agisce sul nitrato d'argento, tutto l'argento è precipitato allo stato di cloruro:

$$\underset{58,5}{NaCl} + \underset{170}{AgNO^3} = AgCl + NaNO^3.$$

Una molecola di cloruro di sodio = 58,5 precipita una molecola di nitrato d'argento = 170. Perciò cm^3 1000 di soluzione $\frac{N}{10}$ di NaCl, contenente gr. 5,85 (decimo della grammimolecola di questo sale), precipiteranno gr. 17,0 (decimo della grammimolecola di NO^3Ag), e corrisponderanno a questa quantità e quindi cm^3 1 della medesima corrisponderà a gr. 0,017 di NO^3Ag. La soluzione $\frac{N}{10}$ di NaCl si prepara sciogliendo gr. 5,85 di cloruro di sodio puro in quantità d'acqua strettamente necessaria per formare un litro di soluzione. Per la verifica del titolo la *Pharm. Uff.* prescrive di aggiungere a cm^3 10 della soluzione alcune goccie di soluzione di cromato di potassio e poi per mezzo di buretta della soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento finchè si produca colorazione rossa persistente: ora per produrre questa colorazione, se la soluzione $\frac{N}{10}$ di NaCl è al giusto titolo, si richiederanno esattamente cm^3 10 di soluzione argentica.

Il nitrato d'argento fuso con nitrato di potassio si prepara secondo la *Pharm. Uff.* fondendo assieme p. 19 di NO^3Ag con p. 1 di NO^3K; dimodochè questo preparato officinale deve contenere 95 % di nitrato d'argento. Per farne il saggio la *Pharm. Uff.* prescrive di sciògliere gr. 0,5 di questo composto in acqua colorata in giallo da qualche goccia di soluzione di cromato potassico, e poi di versare col mezzo di una buretta della soluzione di cloruro sodico $\frac{N}{10}$ fino a che si produca colorazione rossa persistente: per ottenere il quale effetto, se il nitrato sottoposto al saggio conterrà la prescritta quantità di sale argentico si dovranno richiedere cm^3 27,9 di soluzione di sal marino. Infatti se cm^3 1000 di questa soluzione precipitano e corrispondono a gr. 17 di nitrato

d'argento, cm^3 27,9 dovranno corrispondere a gr. 0,4743 di detto sale, quantità questa contenuta in gr. 0,50 di nitrato d'argento fuso con nitrato di potassio al 95 % di nitrato d'argento:

$$1000 : 17 :: 27,9 : x.$$

$$x = \frac{17 \times 27,9}{1000} = 0,4743.$$

Finalmente un altro metodo pur esso fondato su reazioni per precipitazione è quello seguito dalla *Pharm. Uff.* per stabilire la purezza del bisolfato di chinina. Essa prescrive di sciogliere 1 gr. di bisolfato, seccato precedentemente a 100°, in acqua acida per acido cloridrico, di scaldare la soluzione a bagno maria con cm^3 47,39 di soluzione decinormale di cloruro di bario. Filtrato il liquido, questo non deve intorbidare nè coll'acido solforico, nè col cloruro di bario, il che vuol dire che esso deve contenere la quantità di acido solforico, strettamente necessaria alla composizione del sale puro. Ora questa quantità si stabilisce col mezzo della soluzione normale di cloruro di bario. Quando questo sale agisce sul bisolfato di chinina, seccato a 100° cioè anidro, tutto il suo acido solforico è precipitato allo stato di solfato baritico:

$$\underset{422}{C^{20}H^{24}N^2O^2.SO^4H^2} + \underset{244}{(BaCl^2 + 2H^2O)} =$$
$$= BaSO^4 + C^{20}H^{24}N^2O^2.2HCl + 2H^2O.$$

Dal che si deduce che 1 molecola di bisolfato di chinina purissimo, ma anidro = 422, richiede per precipitare tutto il suo acido solforico una molecola di cloruro di bario cristallizzato = 244; per cui questi due sali si corrispondono molecola a molecola, di guisa che avendosi una soluzione titolata di cloruro di bario, dalla quantità di questa impiegata alla completa precipitazione, si potrà dedurre direttamente la quantità del bisolfato, e indirettamente la sua purezza. La soluzione di $BaCl^2$ titolata, che s'impiega, è la $\frac{N}{10}$ normale, cioè quella che in cm^3 1000 contiene il decimo della semi-grammimolecola (essendo quel sale un composto bivalente), ossia grammi 12,2, che corrispondono al decimo della semi-grammimolecola di bisolfato di chinina = = 21,1.

Ora cm^3 1000 di tale soluzione corrispondono a mezza molecola di bisolfato di chinina anidro, ossia a gr. 21,1 di questo sale. La seguente proporzione ci dimostra che cm^3 47,39 corrispondono a gr. 1 di detto sale puro, come è ammesso dalla *Pharm. Uff.* Infatti:

$$1000 : 21,1 :: 47,39 : x.$$

$$x = \frac{21,1 \times 47,39}{1000} = 1.$$

Metodi d'analisi volumetrica fondati sulle reazioni per ossidazione. — Noi abbiamo altrove accennato in che consistono le reazioni, su cui fondansi questi metodi. Essi sono abbastanza numerosi. Faremo cenno dei principali, scegliendoli fra quelli adottati dalla *Pharm. Uff.* Tra i reattivi ossidanti uno di quelli più di frequente usato è il permanganato di potassio, dalla cui quantità impiegata per ossidare alcune sostanze facilmente ossidabili si deduce la quantità di queste. Ed è appunto all'uso di una soluzione titolata di questo sale che la *Pharm. Uff.* ricorre per determinare la quantità di ferro metallico o ferro puro esistente nel ferro porfirizzato e nel ferro ridotto dall'idrogeno delle farmacie, il primo dei quali deve contenere non meno di 98 % di ferro puro e il secondo non meno di 90 %. Ecco il metodo prescritto dalla *Pharm. Uff.* Essa fa digerire a bagno maria per un'ora gr. 0,28 di ferro di ciascuna di quelle varietà, ed aggiungere, dopo raffreddamento, acqua fino ad ottenere cm^3 100 di liquido. Orbene cm^3 20 di questo liquido addizionato di gr. 1 di acido solforico diluito, dovranno scolorare nel caso del ferro porfirizzato non meno di cm^3 9,8 di soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato di potassio e non meno di cm^3 9 nel caso del ferro ridotto dall'idrogeno. Ecco la ragione del metodo. Si tratta il ferro con soluzione di bicloruro di mercurio perchè, mentre questo reattivo lascia inalterati gli ossidi di ferro, che si trovassero nel ferro sottoposto all'analisi, si limita a sciogliere il ferro metallico, cui trasforma in cloruro ferroso:

$$Fe + HgCl^2 = Hg + FeCl^2.$$

Per dosare poi il ferro che si trova in questo stato nel liquido, e che rappresenta tutto quello che allo stato metallico si trovava in quello sottoposto all'analisi, si tratta la soluzione coll'acido solforico diluito e poi con una soluzione decinormale di permanganato di potassio, la quale ossida il sale ferroso, trasformandolo in sale ferrico, mentre esso si riduce ad ossidulo, che è poi salificato dall'acido solforico, e in far ciò la sua soluzione, che era di color rosso-violetto, si decolora, dimodochè dalla quantità di soluzione di permanganato di potassio decolorata si deduce quella del composto ferroso o del ferro da esso sovraossidato.

Trovandosi presente acido solforico, si può ritenere che il cloruro ferroso siasi mutato in solfato ed in tal caso la reazione avverrebbe nel senso di questa equazione:

$$2KMnO^4 + 10FeSO^4 + 8H^2SO^4 =$$
$$= 5Fe^2(SO^4)^3 + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 8H^2O.$$

La soluzione normale di permanganato è quella, che contiene in un litro d'acqua la quantità di sale in grammi, necessaria per ossidare un atomo di

ferro ossia gr. 56 di questo metallo; essa in cm^3 1000 contiene gr. 31,65 di MnO^4K. La quantità di ferro, a cui dunque corrispondono cm^3 1000 di questa soluzione sarà di gr. 56. La soluzione decinormale di MnO^4K conterrà la decima parte di gr. 31,65, ossia gr. 3,165, epperò un litro di essa corrisponderà pure alla decima parte di 56, ossia a gr. 5,6 di ferro metallico e quindi un cm^3 di essa corrisponderà a gr. 0,0056 di ferro. Di modo che dal numero dei cm^3 di essa decolorati dalla soluzione ferrosa, moltiplicato per gr. 0,0056 si dedurrà la quantità di ferro metallico. Venendo all'applicazione di questo metodo alla determinazione del ferro metallico nel ferro porfidato e nel ferro ridotto dall'idrogeno officinali, fa d'uopo ricordare che la *Pharm. Uff.* prescrive per il primo, che contenga almeno il 98 % di ferro puro, e per il secondo almeno il 90 %: fa d'uopo inoltre non dimenticare che dei gr. 0,28 pesati pel saggio, solo la quinta parte (cm^3 20 dei 100 della sua soluzione), ossia gr. 0,056 debbono essere sottoposti al saggio volumetrico del MnO^4K. Ora dovendo il ferro porfidato contenere non meno del 98 % di ferro puro, si comprende che gr. 0,056 dovranno contenere almeno gr. 0,05488 di ferro puro e che questa deve essere la quantità del ferro passata in soluzione, se gr. 0,28 di ferro porfidato contenevano realmente il 98 % di ferro puro. Infatti:

$$100 : 98 :: \text{gr. } 0,056 : x.$$

$$x = \frac{98 \times \text{gr. } 0,056}{100} = 0,05488.$$

Ora, per trasformare questo ferro in sale ferrico, occorreranno cm^3 9,8 di soluzione normale di permanganato di potassio:

$$\underset{\text{Fe}}{\text{Gr. } 5,6} : \underset{\frac{N}{10} MnO^4K}{1000 \text{ cm}^3} :: \text{gr. } 0,05488 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times 0,05488}{56} = \text{cm}^3\ 9,8.$$

Il ferro ridotto all'idrogeno dovendo contenere non meno del 90 % di ferro puro si comprende come gr. 0,056, che è la quinta parte di gr. 0,28, ossia della quantità totale sottoposta all'azione del sublimato corrosivo dovranno contenere almeno gr. 0,0504 di metallo puro:

$$100 : 90 :: 0,056 : x.$$

$$x = \frac{90 \times 0,056}{100} = \text{gr. } 0,0504.$$

Ora questa quantità di ferro per essere ossidata richiederà non meno di cm^3 9 di soluzione $\frac{N}{10}$ di MnO^4K:

$$56 : 1000 :: 0,0504 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times 0,0504}{56} = 9 \text{ cm}^3.$$

Per preparare la soluzione decinormale di MnO^4K si pesano esattamente gr. 3,165 di questo sale purissimo, e si sciolgono in tant'acqua distillata purissima (ridistillata sul MnO^4K), quanta occorre per formare un litro. I recipienti di vetro debbono essere d'un'estrema pulitezza. Si controlla il titolo della soluzione di permanganato di potassio, o partendo da una quantità nota di ferro purissimo sciolto precedentemente in acido cloridrico puro o meglio, come prescrive la *Pharm. Uff.*, partendo da una soluzione titolata di acido ossalico. Abbiamo avuto occasione di ricordare che il permanganato ossida decomponendosi l'acido ossalico, cui trasforma in CO^2 e H^2O:

$$5(C^2H^2O^4 + 2H^2O) + 2MnO^4K + 3H^2SO^4 =$$
$$= K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 10CO^2 + 18H^2O.$$

Orbene in questo caso avviene pure un'ossidazione, nella quale MnO^4K agisce come ossidante e l'acido ossalico, come sostanza ossidabile o riduttrice. Nel caso che ci occupa, l'acido ossalico serve come mezzo di determinazione quantitativa del permanganato di potassio e del titolo della sua soluzione. La *Pharm. Uff.* per determinare il titolo della soluzione $\frac{N}{10}$ di MnO^4K impiega la soluzione normale di acido ossalico. Ora, mentre la soluzione normale di acido ossalico (gr. 63 per cm^3 1000) corrisponde esattamente alla soluzione normale di MnO^4K (gr. 31,65 per cm^3 1000), si comprende come impiegando la soluzione normale di acido ossalico per stabilire il titolo della soluzione $\frac{N}{10}$ di quel sale, per cm^3 10 di questa si debba impiegare solo cm^3 1 di soluzione normale di detto acido per decolorarla, poichè 1 cm^3 di questa, contiene la quantità di acido ossalico, che è contenuta in cm^3 10 di soluzione $\frac{N}{10}$ dello stesso acido, la quale corrisponde centimetro cubico per centimetro cubico alla soluzione $\frac{N}{10}$ di MnO^4K.

Si comprende, come questa soluzione possa alla sua volta servire per determinare la quantità dell'acido ossalico, la quale si dedurrà dal numero dei cm^3 di soluzione $\frac{N}{10}$ di permanganato di potassio, che, operando a caldo e in soluzione acida per acido solforico, saranno decolorati, moltiplicato per gr. 0,0063, che è la quantità di acido ossalico corrispondente a ciascun cm^3 di soluzione $\frac{N}{10}$ di MnO^4K.

Accenneremo incidentalmente come la soluzione $\frac{N}{10}$ di MnO^4K serve anche per dosare la quantità del biossido d'idrogeno nell'acqua ossigenata officinale. Questo dosamento non è fondato sopra un fenomeno di ossidazione, bensì sopra la riduzione reciproca del permanganato di K e del biossido d'idrogeno:

$$\underset{316}{2KMnO^4} + \underset{170}{5H^2O^2} + 3H^2SO^4 =$$
$$= K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O + 5O^2.$$

Dalla quale equazione si rileva che due molecole di MnO^4K sono decomposte, ridotte e decolorate da cinque molecole di H^2O^2: per cui dalla quantità di una soluzione titolata di permanganato di potassio decolorata si può dedurre la quantità di biossido di idrogeno. L'acqua ossigenata officinale, secondo la *Pharm. Uff.*, deve contenere gr. 3,6 % di H^2O^2. Essa per il dosamento di questa prescrive l'uso della soluzione $\frac{N}{10}$ di MnO^4K, della quale non meno di cm³ 21 debbono essere decolorati da cm³ 1 di acqua ossigenata, quando questa sia del prescritto titolo.

Dall'equazione su riferita si deduce che p. 316 di MnO^4K corrispondono a p. 170 di H^2O^2. Ora in cm³ 21 di soluzione $\frac{N}{10}$ di MnO^4K sono contenuti gr. 0,66465 di MnO^4K, i quali equivalgono a gr. 0,036 di H^2O^2:

$$316 : 170 :: 0,66465 : x.$$

$$x = \frac{170 \times 0,66465}{316} = \text{gr. } 0,036.$$

Ora gr. 0,036 è appunto la quantità precisa che deve contenersi in cm³ 1 di acqua ossigenata sottoposta al saggio, quando sia del titolo prescritto dalla *Pharm. Uff.*

Un altro metodo importantissimo, fondato sopra una reazione ossidante, è quello che ha per base l'azione reciproca del jodo e dell'iposolfito di sodio, per mezzo del quale si può dosare il jodo libero e che perciò suolsi indicare col nome di *jodometria*. Esso è fondato sull'azione ossidante del jodo su quel composto salino, il quale è trasformato in tetrationato di sodio, mentre il jodo, combinandosi col sodio, dà origine a joduro sodico:

$$\underset{496}{2Na^2S^2O^3} + \underset{254}{J^2} = 2NaJ + S^4O^6Na^2$$

dalla quale si rileva che 2 molecole di iposolfito, ossidandosi, trasformano nello stesso tempo una molecola di jodo in joduro facendogli perdere lo stato libero, di modo che avendosi una soluzione titolata di iposolfito sodico, dalla quantità di questa impiegata per trasformare in joduro il jodo, si dedurrà la quantità di questo.

Si è ricorrendo a questo metodo che anche la *Pharm. Uff.* determina la quantità del jodo e stabilisce il grado di purezza che deve avere il jodo officinale. La soluzione titolata di iposolfito che impiega è la $\frac{N}{10}$. Essendo la molecola dell'iposolfito un composto bivalente, la sua soluzione normale sarà la sua grammimolecola = gr. 248 la quale (corrispondendo 2 sue molecole ad 1 molecola di jodo) corrisponderà a un atomo di jodo in grammi = gr. 127: epperciò la sua soluzione $\frac{N}{10}$ conterrà, per litro, la decima parte di gr. 248, ossia gr. 24,8 e corrisponderà alla decima parte di gr. 127, ossia a gr. 12,7 e quindi cm³ 1 di quella corrisponderà a gr. 0,0127 di jodo.

La soluzione decinormale di iposolfito si prepara al momento del bisogno non potendosi conservare per molto tempo attesa la sua facile alterabilità, pesando esattamente gr. 24,8 di sale puro e cristallizzato e sciogliendoli nella quantità d'acqua strettamente necessaria per formare un litro. Per verificarne il titolo, la *Pharm. Uff.* impiega la soluzione $\frac{N}{10}$ di jodo cioè una soluzione che per litro contiene gr. 12,7 di jodo cioè quantità, che di questo metalloide corrisponde alla quantità di iposolfito contenuta nella sua soluzione $\frac{N}{10}$, di modo che queste due soluzioni, se bene preparate, debbono corrispondersi cm³ a cm³.

Il jodo deve essere purissimo e perfettamente secco. Per preparare la soluzione jodica pesansi esattamente gr. 12,7 ed insieme a gr. 20 di joduro di potassio si sciolgono in acqua sufficiente per formare un litro preciso.

Si fa uso di joduro di potassio perchè, essendo il jodo poco solubile nell'acqua, si scioglie invece prontamente quando questa contiene di quel sale. Ecco come si verifica il titolo della soluzione di iposolfito. Prendansi cm³ 10 di soluzione jodica e si versino in un bicchiere, si aggiunga un po' di salda d'amido e poi col mezzo di buretta si facciano in essa cadere 10 cm³ della soluzione d'iposolfito. Se questa soluzione è ben titolata, la colorazione azzurra prodotta dall'azione del jodo libero sull'amido, dovrà scomparire, e il liquido decolorarsi affatto perchè tutto il jodo si sarà trasformato in joduro sodico. Una volta trovato giusto il titolo della soluzione reattiva, si procede al dosamento del jodo, il quale si eseguisce nel modo identico ora descritto per la verifica del titolo di questa. Il jodo officinale deve essere di tal purezza, che gr. 0,1 di esso sciolto insieme a gr. 1 di joduro di potassio in cm³ 25 di acqua dia un liquido, il quale, addizionato di un po' di salda d'amido, deve richiedere non meno di cm³ 7,8 di soluzione $\frac{N}{10}$ di iposolfito di sodio, il che sta ad indicare che la *Pharm.* prescrive che il jodo

officinale deve essere purissimo. Infatti, se gr. 12,7 di jodo puro corrispondono a gr. 24,8 di iposolfito, ossia a cm³ 1000 della sua soluzione $\frac{N}{10}$; gr. 0,10 corrisponderanno a cm³ 7,8:

$$12,7 : 1000 :: 0,1 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times \text{gr. } 0,1}{12,7} = \text{cm}^3\, 7,8.$$

La soluzione titolata di jodo, oltre al dosamento dell'iposolfito ed alla verificazione del suo titolo, serve altresì ad un'altra importantissima determinazione, cioè a quella dell'acido solfidrico e dei solfuri, sostanze le quali, oltre all'aver frequente uso nei laboratori, costituiscono l'elemento mineralizzatore più importante di alcune acque minerali, le quali appunto sono delle acque solforose, mentre il metodo di tale determinazione è conosciuto sotto il nome di *solfidrometria*. È noto che quando il jodio agisce sull'acido solfidrico, gli toglie l'idrogeno trasformandosi in acido jodidrico e ne mette in libertà il solfo:

$$\underset{34}{H^2S} + \underset{254}{J^2} = 2HJ + S.$$

Come è facile il vedere, una molecola di jodo $= 254$, decompone una molecola $= 34$ di acido solfidrico e quindi corrisponde a questa quantità; di guisa che avendosi una soluzione titolata di jodo, dalla quantità di essa necessaria per compiere questa trasformazione si deduce la quantità di acido solfidrico. La soluzione titolata di jodo da impiegarsi, può essere la normale, quella cioè contenente per litro gr. 127 di jodo e corrispondente quindi a gr. 17 di acido solfidrico, o la $\frac{N}{10}$, contenente gr. 12,7 di jodo per litro e corrispondente a gr. 1,7 di acido solfidrico e quando le quantità di acido solfidrico da determinarsi sono assai piccole, anche la $\frac{N}{100}$, contenente per litro gr. 1,27 di jodo, corrispondente quindi a gr. 0,17 di acido solfidrico. Supponiamo che si voglia impiegare la $\frac{N}{10}$. Siccome ogni cm³ di questa corrisponde a gr. 0,0017 di H^2S, così, la quantità di questo gas contenuta in una sua soluzione naturale o artificiale, si dedurrà dal numero dei cm³ di soluzione $\frac{N}{10}$ di jodo impiegati per compiere la reazione, moltiplicato per gr. 0,0017. La fine della reazione è indicata dalla colorazione azzurra, che prenderà la salda d'amido, aggiunta in piccola quantità alla soluzione solfidrica, la quale non si colora finchè havvi acido solfidrico indecomposto, ma bensì per il più piccolo eccesso di jodo aggiunto in più dopo terminata la reazione. Lo stesso metodo e la stessa soluzione possono impiegarsi per la determinazione quantitativa dei solfuri. Si voglia determinare la quantità del solfuro di sodio esistente in un'acqua solforosa. Il jodo, anche in questo caso, decompone il solfuro, mettendone in libertà il solfo e trasformandosi in joduro di sodio:

$$\underset{254}{J^2} + \underset{78}{Na^2S} = 2NaJ + S.$$

Da questa equazione rilevasi che una molecola di jodo $= 254$ decompone una molecola di solfuro di sodio $= 78$ e quindi corrisponde a questa quantità. È evidente che gr. 12,7 di jodo, quantità contenuta in cm³ 1000 di soluzione $\frac{N}{10}$ di questo metalloide, corrisponderà a gr. 3,9 di Na^2S. Infatti:

$$254 : 78 :: \text{gr. } 12,7 : x.$$

$$x = \frac{78 \times 12,7}{254} = 3,9$$

e che quindi cm³ 1 di essa corrisponderà a gr. 0,0039 di solfuro di sodio. Il metodo si eseguisce nella stessa maniera indicata per la determinazione dell'H^2S. Si pone in un bicchiere la soluzione contenente il solfuro, si aggiunge qualche goccia di salda d'amido e poi, al solito, col mezzo di una buretta, si versa la soluzione jodica preparata, come si disse, sino a che compaia la colorazione azzurra; moltiplicando il numero dei cm³ di soluzione jodica impiegati per ottenere questa colorazione, per gr. 0,0039 nel prodotto si avrà la quantità di solfuro di sodio cercata.

La soluzione titolata di jodo può servire a determinare anche la quantità di anidride solforosa, nel qual caso il jodo agisce come ossidante indiretto, decomponendo l'acqua, il cui idrogeno si combina ad esso, mentre l'ossigeno ossida l'anidride solforosa trasformandola in acido solforico:

$$\underset{64}{SO^2} + \underset{254}{J^2} + 2H^2O = SO^4H^2 + 2HJ.$$

Se 254 di J corrispondono a 64 di SO^2, gr. 12,7, quantità di jodo contenuta nella sua soluzione $\frac{N}{10}$ corrisponderanno a gr. 3,2 di SO^2 e quindi cm³ 1 di essa corrisponderà a gr. 0,0032 di anidride solforosa. Il saggio si eseguisce come nel caso della determinazione del H^2S e Na^2S. Si aggiunge alla soluzione contenente SO^2 un po' di salda d'amido e poi colla buretta si versa la soluzione jodica sino a che compaia in modo permanente la solita colorazione azzurra.

Moltiplicando il numero dei cm³ di soluzione jodica impiegati per ottenere tale colorazione per gr. 0,0032, il prodotto rappresenterà la quantità di SO^2 contenuta nella soluzione sottoposta al saggio.

Infine, un altro metodo volumetrico basato sull'azione ossidante del jodo, è quello sul quale è fon-

gio dell'anidride arseniosa prescritto dalla
ff. La reazione fra il jodo e l'anidride
fondata sulla seguente reazione:

$$ {}^{3} + 2H^2O + 2J^2 = 4HJ + As^2O^5. \quad 508 $$

levasi da questa equazione per trasformare
la d'anidride arseniosa = 198 in anidride
ichieggonsi 2 molecole di jodo = 508.
vedere come, facendo uso della soluzione
, che contiene gr. 12,7 di jodo per
a quantità corrisponderà a gr. 32,583
arseniosa:

$$508 : 198 :: 12,7 : x.$$

$$x = \frac{198 \times 12,7}{508} = 4,95$$

li cm³ 1 di questa soluzione corrisponderà
495 di As^2O^3.
m. Uff. prescrive che la purezza dell'ani-
iosa officinale sia tale che gr. 0,10 di essa,
cqua insieme a gr. 0,20 di bicarbonato
bono scolorare cm³ 20,2 di soluzione $\frac{N}{10}$
che equivale al dire, che questo volume
e di jodo deve corrispondere a gr. 0,10
se questa è pura. Infatti, se gr. 32,583
orrispondono a 1000 cm³ di soluzione
gr. 0,10 dovranno corrispondere all'in-
ero di cm³ di soluzione jodica:

$$32,583 : 1000 :: gr. 0,10 : x.$$

$$\frac{1000 \times gr.\ 0,10}{32,583} = cm^3\ 20,2.$$

deducesi che l'anidride arseniosa deve
nicamente pura. Il metodo si eseguisce
do, versando colla buretta la soluzione
a soluzione arsenicale finchè la salda
giunta a questa assuma la colorazione
aggiunta del bicarbonato di sodio non ha
fuorchè quello di aumentare la solubilità
e arseniosa, che è poco solubile per sè

**i analisi volumetrica fondati su reazioni
ne.** — Ed ora diremo brevi parole dei
metrici fondati su reazioni per riduzione.
importantissimi sono quelli per mezzo
i determina la quantità del cloro nella
ne acquosa (acqua di cloro) e negli ipo-
quali è fondata la cosidetta *Clorometria*.
etodi l'agente riduttore che s'impiega è
rseniosa, la quale, per passare ad anidride arsenica, decompone l'acqua in presenza di cloro, il quale passa ad acido cloridrico:

$$\underset{198}{As^2O^3} + 2H^2O + \underset{142}{2Cl^2} = 4HCl + As^2O^5.$$

Questa reazione, che può annoverarsi fra quelle per riduzione, se la si considera per rispetto alla sostanza reattiva ossia all'anidride arseniosa, può essere considerata fra quelle per ossidazione, se la si consideri per rispetto al cloro, che agisce come ossidante, il quale può essere impiegato come il jodo, anch'esso alla determinazione dell'anidride arseniosa.

Dalla surriferita equazione si deduce che una molecola di anidride arseniosa = 198 è convertita in una di anidride arsenica da 2 molecole di cloro = 142. Per cui, avendosi una soluzione di cloro dal numero dei cm³ di una soluzione titolata di anidride arseniosa impiegati per trasformarlo totalmente in acido cloridrico, e per la trasformazione di questa in anidride arsenica, si dedurrà la quantità di cloro in essa contenuta. La soluzione titolata di anidride arseniosa che s'impiega in questo saggio è la $\frac{N}{10}$, contenente gr. 4,95 di As^2O^3 per litro. Essa si prepara pesando esattamente questa quantità di anidride purissima, e sciogliendola in circa cm³ 250 di acqua distillata entro un matraccio, insieme a gr. 25 di CO^3NaH, per facilitarne la soluzione, al calore dell'ebollizione ed agitando di tanto in tanto: dopo raffreddamento si allunga il liquido sino ad ottenerne un litro. Si verifica il titolo della soluzione aggiungendo a 10 cm³ di essa un po' di salda d'amido e poi della soluzione $\frac{N}{10}$ di jodo, fino a che compaia colorazione azzurra, per ottenere la quale occorreranno cm³ 10 di soluzione jodica, se la soluzione arsenicale è al giusto titolo.

Dalla equazione su ricordata si traggono gli elementi per poter calcolare la quantità di cloro corrispondente ad una determinata quantità di soluzione $\frac{N}{10}$ di As^2O^3. Infatti, se una molecola di As^2O^3 = 198 corrisponde a 2 molecole di cloro = 142; gr. 4,95 di As^2O^3, quantità di questa contenuta in 1000 cm³ di soluzione $\frac{N}{10}$, corrisponderanno a gr. 3,55 di cloro:

$$198 : 142 :: gr. 4,95 : x$$

$$x = \frac{142 \times gr.\ 4,95}{198} = 3,55$$

epperò un cm³ di soluzione $\frac{N}{10}$ di anidride arseniosa corrisponderà a gr. 0,00355 di cloro.

Volendo determinare la quantità di cloro nell'acqua di cloro, se ne pone un determinato peso in

matraccio, nel quale si trovino da gr. 1-2 di CO^3HNa, sciolti in sufficiente quantità di acqua e vi si versa della soluzione arsenicale finchè una goccia del liquido, posta sopra una cartolina imbevuta di soluzione di joduro di potassio e di salda di amido, più non si colori in azzurro, prova questa che tutto il cloro dell'acqua di cloro si è trasformato in acido cloridrico e che quindi la reazione è terminata. Si moltiplica il numero dei cm^3 di soluzione arsenicale impiegati per gr. 0,00355 e nel prodotto si avrà la quantità esatta di cloro contenuta nell'acqua di cloro sottoposta al saggio. Dovendo l'acqua di cloro officinale contenere circa gr. 0,4 % in peso di cloro, si comprende come gr. 10 di essa dovranno contenerne gr. 0,04, epperciò dovranno corrispondere a cm^3 11,2 di soluzione arsenicale:

$$3,55 : cm^3\,1000 :: 0,04 : x.$$

$$x = \frac{1000 \times gr.\,0,04}{3,55} = cm^3\,11,2.$$

Lo stesso metodo serve per il dosamento del cloro attivo negli ipocloriti, nel cloruro di calce, ad esempio.

Questo composto, secondo la *Pharm. Uff.*, deve contenere p. 28,6 % di cloro attivo.

Ecco come si applica il metodo anche a questa determinazione. Si sciolgono gr. 10 di cloruro in cm^3 1000 di acqua e di questa soluzione prendonsi cm^3 10, i quali corrisponderanno quindi a gr. 0,10 di cloruro, e vi si versa colla buretta la soluzione arsenicale sino a che una goccia del miscuglio più non colori in azzurro una cartolina jodo-amidata. Si moltiplicano i cm^3 di soluzione arsenicale impiegati per gr. 0,00355, e così si avrà nel prodotto la quantità di cloro contenuta nel decigramma di cloruro sottoposto al saggio. Orbene, se il cloruro di calce conteneva la quantità prescritta di cloro attivo, per gr. 0,10 di esso si dovranno richiedere non meno di cm^3 8 di soluzione $\frac{N}{10}$ di As^2O^3 per il compimento della reazione. Infatti, se il cloruro contiene 28,6 di cloro attivo, gr. 0,10 di esso dovranno contenerne gr. 0,0286. Ora, questa quantità di cloro, corrisponde esattamente a cm^3 8 di soluzione arsenicale per trasformarsi in acido cloridrico.

Il metodo di dosamento del cloro nell'acqua clorata e nel cloruro di calce, che abbiamo esposto, non è quello della *Pharm. Uff.*, la quale deduce la quantità di cloro da quella del jodo posto da esso in libertà dal joduro di potassio. La reazione, su cui questo metodo è basato, è espressa da questa equazione:

$$\underset{}{KJ} + \underset{35,5}{Cl} = KCl + \underset{127}{J}.$$

Da una molecola di joduro di potassio, un atomo di cloro = 35,5 rende libero un atomo di jodo = 12,7, per cui, avendosi una soluzione di cloro, dalla quantità di jodo che renderà libero dal joduro di potassio, si potrà dedurne la quantità. La quantità di jodo si stabilisce con una soluzione titolata di iposolfito. La *Pharm. Uff.* prescrive l'uso della $\frac{N}{10}$. Ora, cm^3 1 di questa, come abbiamo visto, corrisponde a gr. 0,0127 di jodo, e siccome gr. 0,0127 di jodo corrispondono a gr. 0,00355 di cloro, così un cm^3 di soluzione $\frac{N}{10}$ di iposolfito corrisponderà indirettamente a questa quantità di cloro, per cui, avendosi una soluzione di cloro, dal numero dei cm^3 di soluzione di iposolfito impiegati per far scomparire la colorazione azzurra, prodotta dal jodo messo in libertà dal cloro dal joduro di potassio, sulla salda d'amido aggiunta al liquido da saggiarsi, si potrà dedurne la quantità di cloro contenuta in questo, moltiplicando questo numero per gr. 0,00355.

Ecco come deve essere eseguito il saggio secondo la *Pharm. Uff.* Prendonsi gr. 10 di acqua di cloro, si aggiungono gr. 0,50 di joduro di potassio e un po' di salda d'amido, e vi si versa col mezzo di buretta, la soluzione $\frac{N}{10}$ di iposolfito sodico, sino a scomparsa della colorazione azzurra.

Orbene, se l'acqua di cloro contiene la prescritta quantità di cloro, ossia gr. 0,40 %, per far scomparire detta colorazione, si debbono richiedere non meno di cm^3 11,2 di soluzione di iposolfito. Infatti, se gr. 0,00355 di cloro, richieggono cm^3 1 di soluzione $\frac{N}{10}$ di iposolfito, gr. 0,04 di cloro, quantità contenuta nei 10 cm^3 di acqua di cloro al titolo prescritto dalla *Pharm. Uff.*, richiederanno cm^3 11,2:

$$0,00355 : cm^3\,1 :: 0,04 : x.$$

$$x = \frac{0,04}{0,00355} = cm^3\,11,2.$$

Questo stesso metodo è dalla *Pharm. Uff.*, impiegato per la determinazione del cloro attivo nel cloruro di calce, il quale, secondo essa, non deve contenere meno del 28,6 % di cloro attivo. Epperciò una soluzione di gr. 0,10 di questo composto, addizionata di 10 cm^3 di una soluzione al 20 % di joduro di potassio, non deve esigere meno di cm^3 8 di soluzione $\frac{N}{10}$ di iposolfito per far scomparire il colore azzurro prodotto da poca salda d'amido aggiunta in sul finire della reazione.

Infatti, se gr. 0,00355 di cloro esigono cm^3 1 di soluzione reattiva, gr. 0,0286, quantità di cloro attivo contenuta in gr. 0,10 di cloruro al 28,6 % sottoposto al saggio, ne dovranno esigere 8 cm^3:

$$gr.\,0,00355 : 1\,cm^3 :: gr.\,0,0286 : x.$$

$$x = \frac{gr.\,0,0286}{gr.\,0,00355} = 8\,cm^3.$$

do di dosamento del cloro adottato dalla ff., per rispetto alle reazioni su cui è fon- metodo misto. Infatti esso si fonda prima fatto di sostituzione del cloro al jodo del potassio e poi sopra un fatto d'ossidazione al jodo posto in libertà dal cloro sull'ipo- e si impiega per dosarlo.

uetodi fondati sopra un'azione riducente, erarsi anche quello della determinazione io per mezzo di una soluzione titolata di ieico, il quale è dal glucosio ridotto ad ieoso.

ia molecola di glucosio: $C^6H^{12}O^6$ riduce solfato di rame cristallizzato in soluzione O^4Cu+5H^2O. Perciò si comprende come, una soluzione titolata di solfato di rame e di questa ridotto, si possa conoscere la i glucosio che gli corrisponde. Ecco come, *Pharm. Uff.*, si prepara questa soluzione, imico, che la propose, è detta reattivo del soluzione cupropotassica del Fehling.

gr. 34,639 di solfato di rame cristalliz- in tant'acqua quanta occorre per ottenere di soluzione; sciolgonsi gr. 60 di soda n gr. 60 d'acqua ed a questa soluzione si o gr. 173 di tartrato di sodio e potassio eignette) cristallizzato, sciolti in cm³ 300 ed infine si aggiunge ancora tant'acqua enere cm³ 500 di liquido. Queste due so- conservano in bottiglie separate e mesco- nomento del bisogno a volumi eguali.

cm³ 1000 di questo miscuglio a parti tengono gr. 34,639 di solfato di rame e i da 5 gr. di zucchero, epperciò corri- a questa quantità. Infatti:

$$u + 5H^2O) : C^6H^{12}O^6 :: gr.\ 34,639 : x.$$
$$246 \qquad 180$$

$$x = \frac{180 \times 34,639}{1246} = 5\ gr.$$

ò cm³ 1 di detta soluzione corrisponderà 5 di glucosio.

questo metodo dia risultati esatti è neces- a quantità di liquido zuccherino neces- la completa riduzione della soluzione ra- iegata, sia aggiunta a questa in una sola chè quando l'aggiunta si fa in più volte e mente, il risultato che si ottiene non è erchè i primi cm³ di soluzione zuccherina a riduttrice più energica degli ultimi. Si to inconveniente operando nel modo se- pongono cm³ 5 della soluzione rameica ieri; al primo si aggiunge cm³ 1 della ucherina (dell'urina diabetica ad esempio), cm³ 2, al terzo cm³ 3, al quarto cm³ 4, m³ 5 ed al sesto cm³ 6: poi, scaldansi per 15 minuti immergendoli nell'acqua bollente; con ciò la riduzione avviene completa ed il colore azzurro della soluzione reattiva scompare affatto, del che si ha prova ponendo immediatamente una goccia o due del miscuglio su carta da filtro a più doppi, e versando sul lato opposto una goccia di soluzione di ferrocianuro di potassio acidulato con acido acetico, la quale, se la riduzione fu completa, non dovrà produrre, nel liquido così filtrato, colorazione rosso-bruna.

Supposto, ad esempio, che il bicchiere quarto contenga ancora della soluzione rameica inalterata, e che invece la riduzione siasi compiuta interamente in quella contenuta nel quinto bicchiere, da ciò deve dedursi che la quantità di liquido zuccherino (orina, ad esempio), che ha la capacità di ridurre cm³ 5 di soluzione rameica, deve essere fra cm³ 4 e 5.

Per stabilire con maggiore esattezza la quantità di liquido zuccherino necessaria, si faccia allora nella stessa maniera una nuova determinazione, in modo da aggiungere ai cm³ 5 di soluzione del Fehling diluiti con volumi 4 d'acqua, cm³ 4,2 di liquido zuccherino nella prima prova, cm³ 4,4 nella seconda, cm³ 4,6 nella terza, cm³ 4,8 nella quarta e poi si scaldano i miscugli nell'acqua bollente per 15 minuti. Indi si esperimenta, nel modo suesposto, per vedere in quale delle prove sia avvenuta la riduzione completa e in quale no. Suppongasi che siasi trovato rame nella prova contenente cm³ 4,4 di soluzione zuccherina, e non in quella che ne conteneva cm³ 4,6, ne seguirà che la quantità di soluzione zuccherina (orina) necessaria per la completa riduzione sarà di cm³ 4,5. Operando nelle descritte condizioni e con soluzioni contenenti $^1/_2$-1 % di glucosio, 1 cm³ di soluzione del Fehling corrisponde, in cifra rotonda, a grammi 0,005 di glucosio, ed, esattamente, a gr. 0,00494.

Nell'esempio su esposto essendosi impiegati cm³ 5 di soluzione reattiva, che furono ridotti da cm³ 4,5 di soluzione zuccherina, questi adunque dovevano contenere di glucosio gr. 0,005×5, ossia gr. 0,25 %. Infatti:

$$4,5 : 0,025 :: 100 : x.$$

$$x = \frac{100 \times 0,025}{4,5} = 0,55.$$

Se nella prova precedente è risultato che il liquido zuccherino contiene più di 1 % di glucosio e che perciò per ridurre completamente 5 cm³ di soluzione del Fehling, ne occorrono meno di cm³ 2,5, allora esso, prima di sottoporlo alla prova, deve essere diluito con quantità nota di acqua, al punto che venga a contenere approssimativamente 1 % di glucosio. Se invece ne contenesse meno di 0,5 %, allora, coll'aiuto di esatta determinazione dello zucchero contenutovi, il liquido deve essere evaporato

al punto che esso venga a contenere 0,5-1 $^0/_0$. Naturalmente si deve tener conto del mutamento di volume, che il liquido zuccherino ha subito, o colla diluzione o coll'evaporazione nel calcolare la quantità percentuale di zucchero. Quando la soluzione reattiva s'impiega non diluita, allora il potere riduttore dello zucchero è un po' più debole che quando è diluita. In queste condizioni di esperimento, cm^3 1 di soluzione rameica corrisponde a gr. 0,00475.

La pratica del metodo si eseguisce per lo più, sebbene con minore esattezza, nel modo seguente.

Prendonsi cm^3 5 di ciascuna delle soluzioni di solfato di rame e di tartrato alcalino, che equivalgono a cm^3 10 di soluzione del Fehling completa, e versansi in un matraccetto o in un bicchiere, suscettibile d'essere scaldato; si aggiungono cm^3 40 d'acqua e si scalda dolcemente.

Non si deve produrre alcun cambiamento entro circa un minuto, se il reattivo non è alterato. Si versa allora, col mezzo di buretta graduata, la soluzione zuccherina (urina diabetica) a $^1/_2$-1 $^0/_0$ di zucchero a piccole porzioni, facendo bollire, dopo ciascuna aggiunta, sino a che la colorazione azzurra sia affatto scomparsa, segno della completa riduzione, della quale si assicura anche col ferrocianuro di potassio nel modo suesposto.

Se la soluzione zuccherina è di colore scuro, o se contiene materie estrattive, che possono fare ostacolo per riconosere la fine dell'operazione, conviene allora farla bollire con alcune goccie di latte di calce, lasciarla deporre, filtrarla su nero animale, lavare il deposito e colle acque di lavatura diluirla per ottenere un volume definito. In alcuni casi, come in quello delle urine diabetiche, si ricorre alla decolorazione e depurazione col mezzo dell'acetato basico di piombo.

La ragione, per cui è bene tenere separate l'una dall'altra la soluzione di solfato di rame e quella di tartrato alcalino e unirle a volume eguale al momento di adoperarle, è di evitare il pericolo che l'acido tartarico in soluzione alcalina col tempo agisca sulla soluzione rameica, riducendola parzialmente ed alterandone così il titolo.

D. Vitali.

NOZIONI

DI

ZOOCHIMICA

NOZIONI
DI
ZOOCHIMICA

INTRODUZIONE

Lo scopo fondamentale della Chimica si è di conoscere l'intima natura e la costituzione dei corpi e le leggi che li governano; quindi, come conseguenza, conoscere i fenomeni, le leggi e le condizioni della vita. La Chimica detta biologica non può fare grandi progressi senza i progressi della Chimica pura; sono i lavori di Chimica teorica che in ogni tempo fecero fare passi decisivi alla Chimica detta fisiologica e alle altre branche di Chimica applicata; tali sono i recenti lavori di Em. Fischer sugli idrati di carbonio e sul gruppo urico, pei quali fu possibile la sintesi, ad esempio, dei glucosi, della mannite, dell'acido urico, della caffeina, xantina, ipoxantina, adenina, guanina, ecc.

Mentre fu un chimico, lo Stahl, nel secolo XVII, che aprì la via ai vitalisti, furono poi i chimici che ricondussero la Biologia ai fenomeni chimico-fisici della natura.

I fenomeni che diconsi vitali in fondo si riducono a funzioni del protoplasma e queste funzioni consistono nell'accrescimento, nell'assorbimento dell'ossigeno, eliminazione di anidride carbonica e di acqua, produzione di lavoro meccanico, calore ed elettricità, funzioni tutte che dipendono essenzialmente da reazioni chimiche. I quattro elementi che trovansi in tutte le sostanze organiche dell'organismo animale e vegetale sono: il carbonio, l'azoto, l'ossigeno e l'idrogeno; questi sono elementi che dovrebbero dirsi organizzatori e che trovansi come costituenti degli albuminoidi più complessi che costituiscono il protoplasma; ed è curioso il fatto che dal carbonio all'idrogeno la valenza di questi quattro elementi va diminuendo, essendo: il C tetravalente, l'N trivalente, l'O bivalente e l'H monovalente.

È pure interessante osservare che gli elementi costitutivi di tutti gli esseri animali e vegetali si riducono a circa 14 e questi, secondo l'osservazione di Preyer e di Sestini, hanno un peso atomico minore di 56. Però fra gli elementi costitutivi degli esseri organizzati si deve aggiungere qualche metallo, quale il *rame* ed il *manganese* che, benchè in piccola quantità, vi si trovano costantemente; ed allora si arriva a 16 elementi il cui peso atomico massimo è di 63,3 e che noi distribuiamo nei quattro gruppi seguenti:

H . .	1	Elementi organizzatori	P . . .	31
C . .	12		S . . .	32
N . .	14		Cl . . .	35,37
O . .	16		K . . .	39,1
Fl . .	19		Ca . . .	40
Na . .	23		Mn . . .	55
Mg . .	24		Fe . . .	56
Si . .	28		Cu . . .	63,3

Però le considerazioni che si sono fatte sugli elementi costitutivi degli esseri organizzati perdono alquanto del loro valore dopo la scoperta del jodo (il cui peso atomico è 126,6) nella tiroide e in altre parti dell'organismo animale e vegetale.

Ma indubbiamente, come si è già detto, sono i primi quattro che hanno maggiore importanza. I composti che si possono ottenere combinando fra loro questi quattro elementi sono innumerevoli.

Priestley e Lavoisier furono i due grandi chimici che primi ci diedero idee chiare ed esatte della funzione respiratoria; dopo le loro ricerche si ammise che i prodotti di rifiuto dell'organismo erano condotti nei polmoni e che quivi erano dall'ossigeno abbruciati; poi in seguito si scoprì che il sangue arterioso contiene più ossigeno che il sangue venoso e che quindi l'ossigeno del sangue ossida i prodotti

di decomposizione in tutto l'organismo. Ma fu solamente dal 1872 al 1876 che una serie di classiche ricerche di Pflüger dimostrarono che l'ufficio dell'ossigeno nell'organismo non è solamente di ossidare e distruggere i prodotti di rifiuto, ma di servire come vero alimento al protoplasma. Quando questo è vivente, assorbe l'ossigeno con grande avidità.

È fuori di dubbio che le sostanze più importanti dell'organizzazione sono gli albuminoidi o sostanze proteiche; mentre tutte o quasi tutte le altre sostanze che trovansi negli organismi sono assai bene conosciute dai chimici, queste, benchè soggette di numerosi studî in questi ultimi quarant'anni, sono ancora pressochè ignote, chimicamente parlando. Perchè sono ancora così limitate le nostre cognizioni sull'ufficio, sulle trasformazioni, sulla costituzione e sul modo di agire delle materie albuminoidi e dei fermenti solubili? Perchè questi corpi non possono essere studiati che coi mezzi limitati di cui dispone ora la Chimica; i chimici sono ancora incerti sulla costituzione di sostanze che contengono 60 o 100 atomi, tanto meno si può attualmente indagare con profitto delle molecole che possono contenere sino a 2000 atomi.

Non si hanno ancora metodi per determinare il peso molecolare di molte sostanze amorfe, o colloidi, quali gli albuminoidi, i tannini, le gomme, gli acidi silicici, ecc. Un corpo per sua natura amorfo molto probabilmente non può essere che una mescolanza di altri corpi, oppure un corpo a peso molecolare elevatissimo. L'amido, la cellulosa che chimicamente sono amorfi, ma pure assumono la forma di corpi organizzati, sono sostanze di cui non si conosce il peso molecolare.

Al principio di questo secolo erano ancora molto imperfette le cognizioni che si avevano sulla composizione delle sostanze organiche in genere. Si sapeva però che esse, tanto se provenienti dal regno vegetale, quanto se dal regno animale contenevano C, H e O, spesso insieme anche dell'N. Anzi allora si volle trovare una differenza fra le sostanze di origine vegetale e quelle di origine animale; si credeva che queste ultime fossero caratterizzate da una molto maggiore quantità di azoto, al punto che per molti dei vecchi chimici il fatto che una sostanza decomponendosi, sviluppava dell'ammoniaca, era sufficiente per dire che questa sostanza era di origine animale. Nei secoli XVII e XVIII si studiò molto l'azione pirogenica su numerose materie animali e basti ricordare che già Boyle distillava il sangue e che già in quel tempo si conosceva l'*olio animale di Dippel* proveniente dalla distillazione delle ossa, delle materie cornee, ecc.

Il fosforo si riguardò per un certo tempo come elemento caratteristico del regno animale, poi si riconobbe che esiste anche nel regno vegetale (Bergmann e Th. De Saussure). Così dicasi del solfo (Planche). Egualmente potrebbe dirsi della potassa e di altri composti metallici. Infine, scoperti gli alcaloidi nelle piante (Sertürner, 1805-1816) furono creduti speciali del regno vegetale, mentre in seguito si riconobbe che anche negli animali si trovano degli alcaloidi. Una differenza assoluta non esiste dunque fra i componenti il regno vegetale e il regno animale; se vi è differenza è più che altro nella quantità che nella qualità, come può vedersi dalla Tabella che riportiamo a pagina seguente in cui abbiamo messo in raffronto i diversi gruppi di costituenti chimici delle piante e degli animali.

Come si vede, nei vegetali trovansi molti gruppi di sostanze non azotate, quali glucosidi, resine, essenze, acidi, sostanze anidridiche, che non trovansi, o in piccola quantità, negli animali.

L'esame di questo Quadro comparativo potrebbe dar luogo a considerazioni importanti che non è qui il caso di sviluppare.

Fra i primi prodotti di origine animale studiati dai chimici troviamo l'urina; già nella seconda metà del secolo passato si erano scoperti nell'urina i principali suoi costituenti. Rouelle il giovane vi scoprì l'urea nel 1773, Scheele nel 1776 vi scopriva l'acido urico ed il fosfato di calcio, e all'acido urico attribuì la formazione dei calcoli urinari. Kruickshank rinvenne dello zucchero nell'urina dei diabetici. Bergmann, Scheele e Vauquelin trovarono nei calcoli urinari del solfato di calcio, dell'ossalato calcare, del fosfato ammonico-magnesico, dell'urato di ammonio; Wollaston trovò della cistina in un calcolo.

Tralasciando di enumerare tutti i vecchi libri che trattano di Zoochimica (come ad esempio *De Zoochemia* di A. Clarus, 1809) diremo che il primo chimico al quale siamo debitori di ricerche estese ed esatte, relativamente ai tempi, è Berzelius; al principio di questo secolo pubblicò una Memoria (1) sulla composizione dei fluidi animali; egli trova l'acido lattico diffuso nel regno animale (urina, succo muscolare, ecc.) e dimostra esatte le osservazioni di Scheele sull'acido lattico estratto dal latte inacidito, contrariamente a quei chimici, come Fourcroy ed altri, che lo confusero coll'acido acetico; dà una analisi completa dell'urina, analizza la

(1) ***Mémoire sur la composition des fluides animaux;*** trad. di G. Delarive, Paris 1814. Già nel 1806-1808 aveva pubblicato un *Traité de Chimie animale* e di questa scienza si occupò poi più estesamente nell'ultimo volume del suo grande *Trattato di Chimica.*

Zoochimica deriva da ζῶον, ***animale,*** cioè Chimica animale; vale a dire quella parte della Chimica che ha per iscopo lo studio dei tessuti e dei liquidi costituenti gli organismi animali e delle reazioni chimiche che in essi avvengono.

Confronto fra i componenti immediati delle piante e degli animali.

PIANTE	ANIMALI
minoidi	Albuminoidi.
ienti digestivi (diastasi, papaina, ossidasi)	Fermenti digestivi (pepsina, pancreatina, ossidasi).
i di carbonio (cellulose, gomme, zuccheri) olto)	Idrati di carbonio (poco).
rie pettiche e mucilaginose	—
inze grasse (oli)	Sostanze grasse (seghi, burro, ecc.).
azotate varie (amido-acidi, asparagina, ecc.).	Materie azotate varie (amido-acidi, urea, ecc.).
posti xantinici (caffeina, teobromina)	Composti xantinici (acido urico, xantina).
loidi	Leucomaine e ptomaine (non in condizioni normali).
rati cianici (HCN, cianuri alcolici)	Derivati isocianici, solfocianato.
osidi (amigdalina, salicina, ecc.)	—
inze anidridiche (sostanze amare, aloina, rotossina, ecc.)	—
organici grassi (citrico, tartarico, ossalico)	Acidi organici grassi (lattico, citrico, ossalico, acetico, formico, valerianico, ecc.).
i aromatici (benzoico, cinnamico, salicilico, ecc.)	Acidi aromatici (benzoico, ippurico, idroparacumarico, ecc.).
inze astringenti (tannini)	—
nze (moltissime)	Essenze (qualche etere composto volatile).
ne, gommo-resine, oleoresine. Balsami	—
arburi (idrocarotina)	—
li (colesterina, ecc.)	Alcoli (colesterina, ecc.).
rie minerali	Materie minerali.

vi scopre la *ptialina*, discute l'influenza che ere il ferro nella materia colorante del sangue, a gli umori dell'occhio, ecc. Ma i mezzi di ponevano i chimici in quei tempi erano assai i e lo studio dei tessuti e liquidi dell'organismo uando la Chimica organica era ancora, si può ell'infanzia, non poteva dare frutti duraturi. idosi di mescolanze molto complesse, conteostanze a volte molto alterabili, era grandis- difficoltà di un'analisi, e lo è ancora attual- L'analisi della bile fatta, al principio di questo da Berzelius, è, dice Liebig, un buon esempio ifficoltà che s'incontrano in queste ricerche; i i corpi ch'egli ha descritto come componenti ta secrezione, non ve n'ha, propriamente parnessuno che sia preesistente intatto nella bile. portanza della Chimica nelle questioni riguara Fisiologia e la Biologia in genere era da tempo riconosciuta ed i veri progressi della a in questo secolo cominciano colle applicaella Chimica; importanza che era riconosciuta dai fisiologi, dai naturalisti e anche dai medici cólti; basti ricordare una Memoria di H. Dewar: *The influence of Chemical laws on the phenomene of physiology* (Edimburg 1821).

Molti lavori debbonsi al Marcet che trovò la xantina nei calcoli urinari, al Prout che studiò l'acido urico, trovò l'acido cloridrico nel succo gastrico, ecc. Devesi a Prout l'ipotesi che i pesi atomici degli elementi siano multipli del peso atomico dell'idrogeno, fatto $= 1$. Ipotesi tanto importante per la filosofia naturale, riguardante la unità della materia, e che diede origine ai classici lavori di Stas sui pesi atomici.

In questo tempo Tiedemann e Gmelin (1820) pubblicano le loro *Ricerche sulle vie per le quali le sostanze passano dallo stomaco e dall'intestino nel sangue*, e nel 1826 le loro celebri *Ricerche sperimentali chimiche e fisiologiche sulla digestione* (*Die Verdauung nach Versuchen*, 2 vol. in-4°, Heidelberg 1826). Nè devonsi dimenticare le classiche Memorie di Prévost e Dumas: *Examen du sang et de son*

action dans les divers phénomènes de la vie (*Ann. de Chimie et de Phys.* [2], 1821, t. XVIII e 1822, t. XXIII).

Man mano che i metodi di analisi si perfezionano, si scoprono corpi nuovi nell'organismo animale e meglio si percepiscono i rapporti di una sostanza colle altre e le trasformazioni che avvengono nell'organismo. Liebig e Wöhler in una serie di classiche ricerche studiano la trasformazione dell'acido urico; Liebig nel 1847 esamina completamente il succo muscolare: vi scopre la *creatina*, la *creatinina*, l'*acido inosico*, ecc.; Strecker esamina la bile meglio di tutti i predecessori e vi scopre gli *acidi glicocolico* e *taurocolico* e dimostra che questi acidi si scompongono in *glicocolla* e *taurina* insieme ad un acido comune ad entrambe, l'*acido colico*. Dallo stesso Strecker e da altri chimici e principalmente da Heintz si studiano meglio gli acidi amidati, quali la glicocolla, l'alanina, la leucina, la tirosina, ecc. e se ne riconosce la grande diffusione nell'organismo animale; si trovano le relazioni fra questi derivati amidati e gli albuminoidi considerando i primi come prodotti di scomposizione di questi entro l'organismo.

Mitscherlich stesso, lo scopritore dell'isomorfismo e del dimorfismo, contribuì molto allo studio della Chimica applicata alla Biologia coi suoi studî sulla fermentazione (1843), sulla composizione e le ceneri del lievito (1845), sul sangue (1834), sulle reazioni dette di contatto (1842).

Dal 1840 al 1860 si fanno lavori importantissimi che interessano la Zoochimica e nel tempo stesso si pubblicano le Opere più importanti che riassumono questi lavori. E basti rammentare che Fr. Simon pubblicò un *Trattato di Chimica applicata alla Medicina*, 1840-42, Lehmann scrisse un *Trattato di Chimica fisiologica* (1841, e la 3ª ed. in 3 volumi nel 1853), molto lodato da Berzelius, Marchand pure un *Trattato di Chimica fisiologica* (1842) e R. Wagner insieme a più chimici e fisiologi pubblicò un grande *Dizionario di fisiologia applicata* (1842) che comprende la parte chimica della Fisiologia, contenente molte ricerche inedite. Ma sovratutto per la importanza, per l'originalità delle idee e pei nuovi dati di fatto che conteneva va ricordato la *Chimica organica applicata alla Fisiologia ed alla Patologia* di G. Liebig (1841); questo libro, dedicato a Berzelius, fu tradotto subito in diverse lingue ed ebbe una grandissima importanza nei progressi della Chimica applicata alla Biologia.

È curioso il fatto che Liebig dopo la teoria delle sostituzioni di Laurent si sia, come egli dice, disgustato della Chimica teorica; egli rivolse allora la sua attenzione specialmente alla Fisiologia animale e vegetale, alle metamorfosi degli alimenti, allo studio della respirazione e del calore animale, come si scorge da una sua lettera a Berzelius datata 17 maggio 1841. Tutti argomenti come si vede degni del grande chimico.

Quasi contemporaneamente, nel 1841, Dumas pubblicava il suo *Essai de statique chimique des êtres organisés*, in cui sono molte idee simili a quelle emesse da Liebig e in cui si dimostra come molti problemi che riguardano l'organizzazione sono già risolti dalla Chimica. Lavoro importante ricco di documenti analitici.

Bisogna inoltre qui ricordare l'importante Memoria di Dumas e Cahours, *Recherches sur les matières neutres azotées de l'organisation* (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. VI, pag. 385).

Berzelius stesso va ricordato fra i più validi cooperatori a questo rapido sviluppo della Chimica applicata alla Biologia; nei suoi celebri *Jahresberichte der Chemie* riservava sempre, dal 1821 al 1847, un posto importante alla *Chimica animale* o *Zoochimica*.

È celebre la lotta che in questo tempo (1840-1846) ferveva tra i chimici francesi e Liebig riguardo l'origine del grasso negli animali; i primi credevano e cercavano di dimostrare che nell'organismo animale non si formano materie grasse e che queste provengono tutte dagli alimenti; Liebig invece giustamente sosteneva che entro l'organismo animale possono formarsi delle materie grasse, sia dagli idrati di carbonio sia dagli albuminoidi. Le esperienze di Dumas e Milne Edwards, Boussingault ed altri chimici francesi stessi dimostrarono che le idee di Liebig erano giuste.

Un riassunto interessante sullo stato della Zoochimica, sino al 1845 circa, trovasi nella *Statica chimica degli esseri organizzati* ossia *La Chimica applicata alle leggi che governano la vita degli animali e dei vegetali*, di Dumas (trad. italiana del 1847). Nè bisogna dimenticare che Thénard nel suo *Trattato di Chimica* (traduzione italiana di Sembenini, vol. V) ha in un capitolo: *Della Fisiologia chimica animale* riassunto assai bene tutti i lavori di Zoochimica sino al 1830.

Per la parte descrittiva delle sostanze cristallizzate sono da ricordare principalmente due Opere: *Traité de Chimie anatomique et physiologique*, 3 vol. con *Atlas* di 45 Tavole di Robin e Verdeil (1853) e O. Funke, *Atlante di Chimica fisiologica*, 1858.

Nè debbono tacersi le numerose ricerche fatte a Dorpat da C. Schmidt e da Bidder e Schmidt specialmente dal 1850 al 1853 sul succo gastrico, sul succo pancreatico, sul sangue, sui trasudati, sulla bile, ecc.

Lehmann nella sua classica *Zoochimie* (1858), (vol. V dell'*Handb. der Org. Chem.* del Gmelin) ha raccolto con cura tutti i numerosi lavori fatti sino al 1857.

I veri fondatori della Zoochimica sono chimici di altissimo valore, quali Berzelius, Liebig, Wöhler,

umas, Strecker, ecc., dalle cui scuole uscirono cherer, Schlossberger, Würtz, Lehmann, Schmidt, tædeler, Frerichs, Heintz, Gorup-Besanez, Hoppe-eyler, Baumann, ecc. Furono questi chimici che con assiche ricerche hanno gettato le basi per la conoscenza delle reazioni che avvengono nell'organismo. agnus e Regnault vi contribuirono moltissimo coi randi loro lavori sui gas e sulla respirazione.

Lo studio dei composti aromatici che comincia eriamente coi lavori di Laurent e Gerhardt, prende nuova forma e vita dalle classiche ricerche di Kékulé, e cui fondamentali teorie chimiche di tutti i composti rganici sono quelle che reggono la nostra scienza da ltre quarant'anni. Dopo la costituzione dei composti ella serie grassa, egli emise la sua celebre teoria ell'esagono del benzene. Queste nuove idee sulla natura dei fenoli, degli acidi organici aromatici, ecc., portarono un grande sviluppo nella Zoochimica e ne vennero le ricerche di Baumann e di tanti altri sull'origine del fenolo, dell'acido fenilsolforico, della pirocatechina e di altri prodotti di questo gruppo che trovansi nelle urine. Colle ricerche di Baeyer, allievo di Kékulé, ne venne la conoscenza del gruppo indigotico e si spiegò l'origine dell'indolo, dell'acido indossilsolforico e corpi simili nell'organismo; si conobbero meglio i prodotti di decomposizione degli albuminoidi, quali la tirosina, l'acido idroparacumarico e gli altri corpi a nucleo aromatico. Gli studi sugli alcaloidi condussero alla scoperta delle ptomaine e da questa vennero le ricerche sulle basi che trovansi nell'organismo, sulle tossine, e va dicendo.

Sino al 1856 le fermentazioni ed i fermenti furono poco studiati relativamente alle altre parti della Chimica. Occorreva che i chimici prendessero parte più attiva a questi studi e Pasteur fu colui che più contribuì al progresso di essi. Le esperienze di Pasteur hanno dimostrato in modo più sicuro e generale di quanto non si sapeva prima che molte fermentazioni hanno luogo contemporaneamente alla presenza e allo sviluppo di essere organizzati; Pasteur cominciò la sua carriera scientifica colle sue classiche ricerche sui tartrati e sull'asparagina, e lo studio della dissimmetria molecolare lo condusse allo studio delle fermentazioni e rimise in vigore la teoria dei germi. Ma comunque si voglia riconoscersi la necessità della presenza di un essere vivente perchè avvengano molte fermentazioni, è pur certo che le reazioni chimiche dell'organismo avvengono dentro le cellule coi medesimi processi che hanno luogo per tutte le altre reazioni chimiche ed è solo col perfezionarsi dei metodi di indagine chimica, cogli studi ulteriori della stereochimica, della tautomeria, ecc., che si arriverà alla conoscenza del vero modo con cui avvengono le reazioni entro le cellule.

Ora si conosce quali sono i principali prodotti delle fermentazioni e fra gli altri quelli della putrefazione. Anche nelle condizioni normali nell'organismo animale avvengono reazioni chimiche concomitanti a processi di fermentazione, tanto dovuti a microbi quanto a fermenti chimici propriamente detti. Col succo gastrico, col succo pancreatico osserviamo processi fermentativi dovuti a fermenti chimici, nell'intestino invece avvengono fermentazioni con presenza di bacteri.

Nell'organismo hanno luogo numerose reazioni chimiche le quali possono ridursi essenzialmente a quattro tipi: Reazioni per:

- ossidazione;
- riduzione;
- idratazione o idrolisi;
- disidratazione o condensazione.

Nel nostro insegnamento abbiamo sempre trovato utile comprendervi anche non poche lezioni intorno la *Zoochimica*, perchè abbiamo sempre pensato che questa branca bellissima fra tutte quelle della Chimica applicata se ha importanza grande pel medico l'ha pure senza dubbio grandissima pel farmacista, non tanto perchè egli può avere occasione di dover analizzare urine, il latte, concrezioni animali, ecc., ma anche perchè serve a far conoscere quel gruppo di medicamenti che non completamente a torto una volta si dicevano *medicamenti di origine animale*, quali ad es., la pepsina, i peptoni, la pancreatina, le polveri di carne, gli albuminati di ferro e di mercurio, l'emoglobina, la keratina, ecc., a cui oggi dobbiamo aggiungere le *tossine*. Non solamente, ma oggi colle applicazioni della *organoterapia* od *opoterapia* si deve conoscere la composizione di tutti i tessuti e liquidi dell'organismo. Del resto poi le nozioni di Zoochimica erano sotto quest'ultimo riguardo interessanti anche per lo passato perchè molte sostanze tratte dal regno animale si usavano in Medicina anche nei secoli scorsi.

L'idea di adoperare succhi, estratti da animali o anche piccoli animali interi per la cura delle malattie è molto antica. Nelle vecchie Farmacopee troviamo moltissimi medicamenti di origine animale.

L'uso di certi succhi o tessuti freschi per la cura delle malattie o per rinforzare il corpo era comune in certi casi ma era più empirico che basato su idee scientifiche. Vi fu un tempo in cui gli *anemici* bevevano il sangue ancora caldo degli animali. È noto pure che per accrescere la resistenza alla fatica e per accrescere il loro sangue freddo i cacciatori e i *toreros* facevano uso d'organi di animali.

Ora si usano in Medicina la *tiroide*, il *timo*, la *glandula pituitaria*, la *milza*, le *cassule surrenali*, il *midollo delle ossa*, i *gangli linfatici*, le glandule a condotti escretori: pancreas, reni, parotide, fegato, poi il *cervello*, *cuore*, *parti di muscoli*, *mucose* varie, ecc. Brown-Séquard fece la prima comunicazione sull'uso dei succhi animali il 1° giugno 1889

alla Società di Biologia di Parigi. A questa parte della terapeutica si dà il nome di *opoterapia* (da ὀπός, *succo* o *umore del tessuto*, *tessuto*, e θεραπεία, *cura*); in Germania si usa più frequentemente la denominazione di *organoterapia*. *Zooterapia* cioè *cura coi succhi animali* sarebbe la parola più esatta per indicare la cura con succhi od umori estratti da organi o tessuti animali.

La Zoochimica interessa non poco la Tossicologia, e anche la Medicina legale, perchè la ricerca chimico-legale delle macchie sanguigne, delle macchie di sperma o di latte, la ricerca dell'arsenico, di molti metalli, le ricerche sulle ptomaine, ecc., sono basate essenzialmente sulle cognizioni date dalla Zoochimica.

Abbiamo creduto utile mantenere la divisione della materia da trattarsi in due parti come da tanti anni siamo soliti fare nelle nostre Lezioni, cioè:

PARTE I. — *Sostanze costituenti l'organismo animale.*

PARTE II. — *Studio degli organi, tessuti e liquidi dell'organismo.*

Una *terza* parte dovrebbe comprendere la respirazione, l'alimentazione, il ricambio materiale, ecc.; argomenti che in parte appartengono anche alla Bromatologia.

La Chimica biologica sarà da noi studiata specialmente dal punto di vista dell'analisi. L'analisi zoochimica ha per iscopo d'insegnare i metodi per riconoscere, separare i diversi costituenti minerali ed organici che formano i liquidi ed i tessuti dell'organismo animale. L'analisi chimica in fondo è una sola, in quanto ai metodi per separare e dosare i vari elementi chimici; però nel caso di analizzare tessuti e liquidi tanto complessi quali il sangue, il latte, l'urina, ecc., occorrono oltre i metodi generali di analisi, altri metodi particolari che noi appunto dobbiamo ora studiare. Per l'analisi dei composti o miscele minerali, anche complicatissime, abbiamo dei processi generali sicuri coi quali, eseguendoli con cura e metodicamente, si riesce a conoscere, separare e anche dosare un gran numero di sostanze. Ma non è più lo stesso caso per la miscela di sostanze organiche, peggio poi quando queste sieno mescolate con composti inorganici. Chi non ha un serio fondamento di cognizioni di Chimica pura non può certamente studiare con molto profitto della scienza i problemi che interessano gli esseri viventi.

Innanzi tutto bisogna essere abili analizzatori, e ciò non è poco. Già per l'analisi quantitativa completa delle ceneri osserva giustamente Gorup-Besanez, che « non si acquista l'abilità sufficiente per questo genere di operazione, se non con un buon esercizio, sotto una buona guida e in un laboratorio di Chimica. Non vi sono che coloro molto famigliarizzati coll'analisi quantitativa minerale che sieno in istato di eseguire con esattezza una simile analisi, e colui che non si trova in queste condizioni fa bene a non occuparsene ».

È bene avvertire che con queste *Nozioni* non ho inteso scrivere un *Trattato di Zoochimica;* vi è però lo scheletro di un Trattato. È questo un lavoro forse non puramente di compilazione; in molti punti vi ho innestato idee o ricerche mie. Se non ho fatto una critica completa di molti lavori inesatti od affrettati che spesso si pubblicano, il che sarebbe un còmpito lungo e non molto gradevole, pure non ho tralasciato completamente la critica. Ho tralasciato le osservazioni ed esperienze che non dànno garanzia di esattezza.

Mi sono di preferenza fermato su certi argomenti che interessano le esercitazioni pratiche per gli allievi del 4° anno per la laurea in Chimica e Farmacia, pei quali appunto sono prescritte delle esercitazioni di analisi zoochimica. Tutto ciò che riguarda la respirazione, il ricambio materiale, alcuni tessuti e liquidi dell'organismo, non fra i più interessanti, fu tralasciato, ma per converso fu diffusamente trattato tutto ciò che riguarda gli albuminoidi, la ricerca delle macchie di sangue, la preparazione e le reazioni dell'urea, dell'acido urico e di altri corpi importanti dell'organismo, l'analisi del latte, delle urine e d'altri liquidi o parti dell'organismo di cui più di frequente occorre fare saggi analitici.

PARTE PRIMA

Sostanze costituenti l'organismo animale.

Le sostanze che si trovano nell'organismo animale potremmo distinguerle in *tre* gruppi:

1) Materie minerali;
2) Sostanze generatrici dei tessuti;
3) Prodotti di metamorfosi regressiva.

In questo modo però si verrebbero a porre in un gruppo alcune sostanze che apparterrebbero ad un altro; le sostanze minerali, per esempio, possono anch'esse concorrere alla formazione di tessuti, ecc. Meglio è distinguerle, secondo la loro natura chimica, nei quattro gruppi seguenti:

1° Gas; acqua; sostanze minerali ed organominerali;
2° Albuminoidi e loro derivati immediati;
3° Sostanze azotate non albuminoidi (urea, acido urico, creatina, ecc.);
4° Sostanze non azotate:
a) Grassi;
b) Idrati di carbonio;
c) Acidi, fenoli, ecc.

I. GAS. ACQUA. MATERIE MINERALI SOLIDE E COMPOSTI ORGANO-MINERALI

Gas.

I gas che sino ad ora sono stati trovati nell'organismo sono i seguenti:

H	idrogeno;
$(N + A)$ . . .	azoto e argon;
O	ossigeno;
O^3	ozono (?);
CO^2	anidride carbonica;
NH^3	ammoniaca;
H^2S	acido solfidrico;
PH^3.	idrogeno fosforato (?);
CH^3SH	metilmercaptano;
CH^4	metano.

L'idrogeno, l'acido solfidrico, il metano ed il mercaptano si trovano nell'intestino, o nel tubo digestivo in genere, e provengono da processi fermentativi.

Sono invece gas normali dell'organismo l'ossigeno, l'azoto (con l'argon) e l'anidride carbonica.

Azoto. — L'azoto si introduce nell'organismo coll'aria nei processi respiratori. Non sappiamo in modo certo se l'azoto non abbia altra funzione che quella di diluire l'ossigeno. L'azoto che circola nell'organismo allo stato di gas contiene dell'*argon;* pare invece che non si trovi l'argon insieme all'azoto nelle sostanze azotate. Le ricerche però in questo punto sono ancora incomplete.

Secondo varie esperienze sembrerebbe dimostrato che nelle condizioni normali gli animali esalano dai polmoni, o anche per altre vie, una quantità di azoto superiore a quella introdotta coll'aria. Pare che questo azoto provenga da scomposizione profonda delle sostanze azotate. Sappiamo del resto che in alcune fermentazioni si sviluppa dell'azoto: o per riduzione dei nitrati e nitriti o per ossidazione dell'ammoniaca. Un uomo in media eliminerebbe per via della respirazione gr. 5-6 di azoto, ossia 4,5-5,5 litri al giorno.

Qui basta accennare al fatto importante che l'azoto libero dell'atmosfera può essere dalle piante direttamente assorbito e trasformato in materie albuminoidi. Ciò fu ammesso già da molti anni da Giorgio Ville e dimostrato in questi ultimi tempi in modo evidente dalle ricerche di Hellriegel e Wilfarth.

Ossigeno. — Interessante è fermarsi un momento sull'ossigeno che troviamo sciolto in quasi tutti i liquidi dell'organismo ed è il fattore primo della respirazione. Le classiche ricerche di Lavoisier (1) aprirono un nuovo campo di studio alla fisiologia. L'ossigeno si trova in tutte le cavità del corpo ove è dell'aria, e sciolto nei diversi liquidi

(1) Antonio Lorenzo Lavoisier, celebre chimico francese, nato a Parigi il 20 agosto 1743 e morto il 18 maggio 1794. Assai ricco e grande amatore della scienza, quasi tutto il suo tempo dedicava a questa. Riconobbe nell'ossigeno il fattore principale della combustione e manifestò idee chiare sugli ossidi, acidi e sali. Considerò l'ossigeno come il generatore degli acidi e stabilì la natura degli acidi solforico, fosforico, ecc., considerandoli come composti di solfo o di fosforo coll'ossigeno. Stabilì le analogie tra la combustione e la respirazione e sotto questo riguardo gettò una delle basi della fisiologia, e si può considerare come il fondatore della teoria odierna della respirazione.

Sono classiche le sue Memorie: ***Sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à***

animali; nei globuli sanguigni è allo stato di *debole combinazione* coll'emoglobina.

L'ossigeno può in molte circostanze trasformarsi in una modificazione isomerica molto attiva: l'*ozono;* vi è però incertezza sull'esistenza dell'ozono nell'organismo animale.

È all'ossigeno atmosferico che si deve la maggior parte delle reazioni per ossidazione che hanno luogo nell'organismo.

Un uomo adulto del peso di 65-70 chg. che respira liberamente e che stia in quasi riposo toglie all'aria ambiente gr. 729-736 di ossigeno, ossia 510-515 litri in un giorno. Col lavoro più o meno grande questa proporzione può triplicare ed anche quintuplicarsi.

In media non si elimina pei polmoni che 90 volumi di CO^2 per 100 volumi di ossigeno assorbito; il resto dell'ossigeno è impiegato a bruciare incompletamente le sostanze nei tessuti e fornisce quei *composti intermedi* che sono poi eliminati coll'urina, ecc.

Non vi ha rapporto costante fra l'ossigeno scomparso e l'anidride carbonica apparsa nell'aria espirata.

L'ossigeno è un gas che si riconosce ai caratteri seguenti:

1) Mantiene i corpi in combustione;

2) In presenza di potassa caustica e pirogallolo viene assorbito.

3) Con soluzione di solfato ferroso e aggiunta di potassa caustica viene assorbito mentre il liquido imbrunisce;

4) Mescolato con gas biossido di azoto si colora in rosso per formazione di iponitrile: NO^2 (1).

---

l'air en passant par leurs poumons (1777); *Sur la respiration des animaux* (1779, con Séguin); *Sur la transpiration des animaux* (con Séguin), ecc., ecc. Bisogna però non esagerare e tener conto che egli utilizzò i bei lavori di Priestley il quale veramente prima di tutti fece chiaramente notare i rapporti fra la vita delle piante e la vita degli animali. Priestley e Lavoisier stabilirono i fatti principali della funzione respiratoria.

Fece analisi esatte dell'aria e dell'acqua dimostrando chiaramente essere la prima una miscela di azoto e ossigeno e la seconda un composto di idrogeno e di ossigeno. Facendo passare il vapor d'acqua sopra fili di ferro riscaldati ottenne una grande quantità di idrogeno:

$$4H^2O + Fe^3 = Fe^3O^4 + 4H^2.$$

Il quale idrogeno bruciato con dell'ossigeno diede una grande quantità di acqua che Lavoisier pesò; dimostrò così la composizione dell'acqua per analisi e per sintesi, confermando ed ampliando esperienze dei suoi predecessori.

Colla nuova teoria di Lavoisier sulla natura degli ossidi, degli acidi e dei sali cadde la teoria del flogisto. Con Lavoisier incomincia la divisione netta fra corpo semplice e corpo composto; egli ammise che gli alcali e gli alcali-terrosi fossero composti di ossigeno con un metallo, il che fu poi dimostrato da H. Davy.

Lavoisier riconobbe che le sostanze organiche contengono carbonio, idrogeno e ossigeno e talora anche dell'azoto. Debbonsi a Lavoisier le prime analisi di corpi organici.

Insieme al suo collega La Place fece delle ricerche interessanti sui calorici specifici; come pure debbonsi al Lavoisier (con La Place) studi importanti sulla dilatazione lineare dei metalli (1782).

Le prime idee chiare sulla fermentazione alcolica debbonsi a Lavoisier. Si veggano i tre capitoli sulla fermentazione vinosa, sulla fermentazione putrida e sulla fermentazione acetosa nel suo *Traité élém. de Chim.*, 1789, t. I, pag. 139. Pubblicò una Memoria (1782): *Sur la nature des fluides élastiques aériformes qui se dégagent de quelques matières animales en fermentation.* Lasciò un *Traité de Chimie élém.*, in 3 vol., 1789, di cui si fecero varie edizioni. Insieme ai suoi colleghi Guyton-Morveau, Berthollet e Fourcroy propose la nuova nomenclatura chimica che fu poi adottata da tutti i chimici.

Lavoisier fu eletto membro dell'Accademia francese a 21 anni.

La grande rivoluzione francese uccise il più grande figlio che avesse allora la Francia; il 18 maggio 1794, nell'epoca del terrore, Lavoisier lasciava il capo sul patibolo. Egli era uno dei 28 appaltatori generali della Finanza e bastò questo per farlo condannare dal Tribunale rivoluzionario. Dicesi che Coffinhal pronunciasse in quel giorno le parole: « La République n'a pas besoin de savants; il faut que la justice suive son cours ». È da deplorare che nessuno dei suoi colleghi che erano molto influenti presso il Comitato di Salute pubblica, quali Fourcroy e Monge, non abbiano fatto nulla per salvare il loro grande amico e maestro. Si capisce, pochi anni dopo questi furibondi rivoluzionari erano conti e senatori dell'Impero e stavano sempre pronti a curvarsi ad un cenno del Cesare moderno. Invidia e viltà!

Le Opere di Lavoisier furono pubblicate in 4 grossi volumi in-4° dal Governo francese sotto la direzione di G. B. Dumas. Debbesi poi a Grimaux la raccolta di molti lavori e notizie inedite che riguardano Lavoisier.

Molte notizie sulle Opere e sulla vita di Lavoisier si trovano in Grimaux, *Lavoisier*, 1743-1794; in-8°, bella biografia pubblicata nel 1888; Berthelot, *La Révolution Chimique-Lavoisier*, 1890; Grimaux, *La Mort de Lavoisier* in *Revue des Deux Mondes*, 1887, t. I, pag. 884 e *La Jeunesse de Lavoisier*, ivi, t. VI, pag. 826.

(1) L'importanza dell'ossigeno nella vita è immensa; nell'organismo animale hanno luogo dei processi di ossidazione intensissimi e noi vediamo che gli alimenti, i quali sono costituiti essenzialmente da sostanze grasse, da idrati di carbonio e da albuminoidi, sono prontamente ossidati e i tre prodotti principali

Anidride carbonica. — L'anidride carbonica è molto diffusa nell'organismo; vi esiste allo stato *libero:* CO^2, allo stato di *bicarbonato:* $NeHCO^3$ (*semi-combinato*) e allo stato di *carbonato neutro:* Me^3CO^3 (*combinato*).

Libero si emette sempre il CO^2 coll'aria *espirata*.

---

della loro ossidazione sono l'anidride carbonica, l'acqua e l'urea. Eppure queste sostanze fuori dell'organismo si ossidano difficilmente e sono poco o punto attaccate dall'ossigeno atmosferico.

Bisogna che l'ossigeno sia come suol dirsi, allo stato *nascente* o *attivo*, perchè possa ossidare le accennate sostanze a temperatura ordinaria.

Ma siccome l'ossigeno che è combinato all'ossiemoglobina e che circola col sangue non è ossigeno attivo ma ossigeno passivo o molecolare, fa d'uopo ammettere che dentro l'organismo questo ossigeno atmosferico diventi ossigeno attivo.

Si è ammesso da Hoppe-Seyler che nell'organismo avendo luogo dei processi di putrefazione e che essendo questi accompagnati da fenomeni di riduzione molto energici, l'idrogeno scomporrebbe l'ossigeno molecolare per dare acqua e ossigeno attivo:

$$H^2 + \underbrace{O = O}_{\text{Ossigeno molecolare}} = H^2O + \underbrace{O}_{\text{Ossigeno attivo.}}$$

A questa teoria però si presentano non poche obbiezioni sulle quali ora noi non possiamo insistere.

Rohmann e Spitzer (*Berichte*, 1895) dimostrarono che l'organismo animale contiene delle sostanze capaci di rendere attivo l'ossigeno molecolare. Essi hanno osservato che un liquido composto di 1 mol. di α naftolo, 1 mol. di parafenilendiamina e di 3 mol. di soda in soluzione molto diluita non si colora in azzurro poi in violetto che dopo lungo tempo, in causa dell'azione ossidante della soda, ma invece si colora rapidamente in violetto appena si aggiunge alla soluzione incolora una traccia di un organo fresco, come ad esempio il fegato privato del sangue; la colorazione si ha anche sfregando una traccia di un organo su carta impregnata della soluzione incolora. Sarebbe una reazione analoga a quella del palladio idrogenato di Hoppe-Seyler. Sono gli estratti delle cellule che hanno questo potere ossidante, i liquidi degli organi sono poco attivi. Queste reazioni ossidanti sono dovute a *fermenti ossidanti*, contenuti nelle cellule.

Dopo le ricerche fatte in questi ultimi anni pare assodato che i perossidi d'idrogeno od altri perossidi debbano avere una grande influenza sui processi di ossidazione organica.

Fra i perossidi che possono trovarsi nell'organismo è da ricordare l'*acqua ossigenata* o *perossido di idrogeno:* H^2O^2.

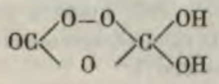
L'*acido percarbonico*: $H^2C^2O^6$ deve avere una notevole importanza anche per l'organismo animale. Questo acido è stato recentemente (1896) ottenuto allo stato di sale potassico per elettrolisi delle soluzioni diluite di carbonato potassico. È un ossidante energico.

Bach nel 1893 ammise la possibile formazione di un acido percarbonico: H^2CO^4 che si formerebbe per l'azione della luce sull'acido carbonico:

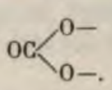
$$3H^2CO^3 = 2H^2CO^4 + CH^2O.$$

E già Berthelot nel 1872 quando otteneva per l'azione dell'effluvio elettrico gli acidi persolforico: $H^2S^2O^8$ e pernitrico: HNO^4 fece cenno della formazione dell'anidride percarbonica: CO^3.

L'acido percarbonico: $H^2C^2O^6$, secondo Bach (1897), ha probabilmente la formola:



cioè conterrebbe il nucleo preformato del perossido di carbonile:



Tutto questo deve stare in intima relazione colla esistenza dei fermenti ossidanti (*ossidasi*) nelle piante e negli animali.

Qui è da tener conto che Drechsel facendo passare una corrente alternativa in un elettrolite di cui i prodotti primari o secondari dell'elettrolisi sono l'ossigeno e l'idrogeno osservò fenomeni di ossidazione e di riduzione alternativamente in ciascun elettrode.

Bach ha fatto delle esperienze colle quali ha quasi dimostrato *che l'idrogeno nascente è capace di formare dei perossidi più ricchi di ossigeno che non l'acqua ossigenata*. Come si conosceva il perossido potassico: K^2O^4, così pare fuori di dubbio l'esistenza di H^2O^4 cioè:

$$H-O-O-O-O-H$$

che si formerebbe in presenza d'un grande eccesso di ossigeno; eccesso che precisamente abbiamo nell'organismo animale. E che nell'organismo animale si abbia un eccesso d'ossigeno è fuori di dubbio; basti il riflettere che sono più di 2500 litri di ossigeno che in 24 ore circolano nel corpo umano. Nel nostro organismo vi sono sostanze riduttrici, vale a dire facilmente ossidabili e si è da poco tempo scoperto nell'organismo animale e vegetale tutta una serie di fermenti chimici ossidanti, detti appunto *ossidasi*, le quali sostanze sono capaci di portare, come farebbero i perossidi, l'ossigeno dell'aria sulle sostanze difficilmente ossidabili. Queste *ossidasi* debbono assorbire l'ossigeno $-O-O-$ oppure $-O-O-O-O-$ per formare dei biossidi o dei tetrossidi i quali appunto col loro ossigeno attivo andrebbero ad ossidare le sostanze difficilmente ossidabili quali sono le materie alimentari. Noi crediamo che queste nuove vedute abbiano la più grande importanza; l'estrema diffusione in natura dei perossidi e dei fermenti chimici deve necessariamente far cambiare o modificare le vecchie idee sulla chimica della respirazione; molti fermenti chimici servono a disgregare e peptonizzare gli albuminoidi, altri a saponificare i grassi, ecc., degli ali-

...one dell'aria *espirata* è la seguente

. . . . . = 16,05
. . . = 79,59
. . . . = 4,35

...*pirata* ha la composizione seguente

. . . = 20,80
. . . = 79,20
. = 0,03

... media quantità dell'argon e del ...omposizione esatta dell'aria inspi... ...

. = 77,41
= 0,94
= 20,77
= 0,84
= 0,03

...piriamo contiene su 100,000 litri ... 23,7 di CO^2 e un *maximum* ...

... dell'aria abbiamo messo ...

... in media 4,3 %, in ...

... espira in un ... litri 19,2 di CO^2 in ... calcolo quanta anidride ... ambiente da un certo ... respirano.

... dell'anidride car... ...gliare questa, ... *in calce*.

... nei polmoni, nel ... Nel sangue ed altri li... ...o stato di carbonato. ... gas dell'inte... ... In questo caso ... fermentativi. ... affinità pei car... ... *bicarbonati*:

OK
... ...
OH.

... compiono poi la

... di ossida... ...dell'idrogeno ... ossidabili; ... dall'os... ... di tre... ...acido benzoica: ... perossido:

Agisce anche sui fosfati alcalini; le soluzioni di fosfato bisodico assorbono più anidride carbonica che non l'acqua e l'abbandonano difficilmente. Potremmo supporre che in questi casi si formi un *fosfocarbonato* (?):

$$PO\begin{cases}ONa\\ONa\\OH\end{cases} + CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = PO\begin{cases}ONa\\OH\\O.COONa\end{cases} + H^2O.$$

Un uomo adulto allo stato normale, in riposo e in 24 ore, sviluppa dai polmoni 460-480 litri di gas anidride carbonica (misurato a 0° e 760 mm.), ossigeno gr. 910-950 di CO^2, contenenti gr. 248-260 di carbonio. Durante il *lavoro* questa quantità è doppia e può anche quadruplicarsi.

Per gr. 1 di CO^2 esalato si producono nell'animale 2,5-3,5 *calorie*.

Ammoniaca. – Si trova in piccola quantità libera nell'organismo, come, ad esempio, nel sangue, nell'intestino e anche nell'aria espirata.

Nell'aria normale che noi inspiriamo si trova una piccolissima quantità di ammoniaca; dalle esperienze di Boussingault, Fresenius, Loevy, ecc. risulta che questa quantità è di circa mgr. 2,2 per m³ 100 di aria.

Nell'aria espirata *per la bocca* si trova una piccola quantità di ammoniaca e forse anche di amine. Secondo Lossen gr. 0,0104 di NH^3 in 24 ore.

Grouven, ponendo animali nella camera respiratoria, trovò i pesi seguenti di ammoniaca in 24 ore e per chg. 100 di animale:

Uomo	gr.	0,057
Fanciullo	»	0,001
Bue grasso	»	0,115
Cane	»	0,133

Nel capitolo *sangue* descriveremo il metodo per dosare piccole quantità di ammoniaca libera esistente in liquidi animali.

Idrogeno e CH^4. — Si possono trovare nei gas intestinali. Chevreul trovò una volta nei gas dello stomaco 3,5 % di idrogeno; nell'intestino tenue 5,4-11 % e nell'intestino crasso 7,5 %.

L'idrogeno e CH^4 provengono da processi ...

L'esistenza del perossido di carbonile: $O=C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$

pare ora messa fuori di dubbio, e questo deve pure avere una grande importanza nei fenomeni di ossidazione organica. Tanto più che molti perossidi (CO^3, S^2O^7, N^2O^7, ecc.) si formano anche per l'azione dell'elettricità.

Perchè dunque l'ossigeno atmosferico che respiriamo agisca come ossidante, bisogna che trovi le condizioni adatte per essere trasformato in ossigeno attivo.

a fermentazione butirrica ha luogo secondo
ne:

$$^{6}H^{12}O^{6} = C^{4}H^{8}O^{2} + 2CO^{2} + 2H^{2}.$$

tano può provenire da scomposizione della
. Il metano esiste in piccolissima quantità
nismo, trovasi nel grosso intestino e può
sino 5-16 % dei gas che in esso si trovano.
altre fermentazioni che possono avvenire
tino è principalmente da ricordare quella
ulosa. Vi è un fermento che può decomporre
sa nel modo seguente:

$$C^{6}H^{10}O^{5} + H^{2}O = 3CO^{2} + CH^{4}.$$

ecul nel 1865 isolò il *bacillus amylobacter*,
è capace di saccarificare la cellulosa:

$$C^{6}H^{10}O^{5} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6}$$

poi collo stesso fermento subisce la fermen-
utirrica:

$$^{6}H^{12}O^{6} = 2CO^{2} + C^{4}H^{8}O^{2} + 2H^{2}.$$

i spiega la presenza dell'idrogeno, del me-
ell'anidride carbonica nei gas intestinali.
antità massima di metano nell'intestino si
limenti feculenti.
espirata contiene, secondo alcuni, delle
me quantità di CH^{4} e H^{2}; questi gas si
elle camere respiratorie e pare provengano
ntazioni intestinali e stomacali.
trovò in 24 ore le quantità seguenti di
geno e metano:

ora (chg. 66) . . .	litri	1,52
tone (chg. 65) . . .	»	1,04
llo (chg. 115) . . .	»	1,39

ercaptano: $CH^{3}SH$. — Può essere otte-
metodi generali di formazione dei mer-
Gregory l'ottenne per l'azione del solfidrato
sul metilsolfocianato sodico:

$$SO^{2}\begin{cases}OCH^{3}\\ONa\end{cases} + K.SH = SO^{2}\begin{cases}ONa\\OKa\end{cases} + CH^{3}.SH.$$

per putrefazione degli albuminoidi e fu
ei gas intestinali; passa negli escrementi
llo scatolo, ecc.
coloro, di odore nauseoso di cavolo putre-
si può liquefare e bolle a + 6°. È assor-
na soluzione acquosa di cloruro mercurico
un precipitato prima giallo e poi nero con-
$(CH^{3}.S)^{2}Hg$, in prismi fusibili a 175°, dal
ll'acido cloridrico si può rimettere in li-
metilmercaptano.

solfidrico: $H^{2}S$. — Trovasi nei gas del-
o crasso; in condizioni normali sono sempre
uantità, che però aumentano molto se nel-
o crescono i processi putrefattivi delle so-
buminoidi.

In parte trovasi combinato coll'ammoniaca sotto forma di solfuro alcalino. È perciò che nell'intestino anneriscono i sali di bismuto per l'azione del gas $H^{2}S$ che forma $Bi^{2}S^{3}$; ma anche i sali ferrici anneriscono perchè col solfuro di ammonio si forma FeS nero.

Acqua.

L'acqua nell'organismo animale è abbondantissima; circa il 60-70 % del corpo animale è acqua.

I tessuti dei giovani animali sono più ricchi di acqua. Gli animali grassi sono meno ricchi di acqua.

Essa ha numerose e importanti funzioni. Una membrana, un tessuto, un organo, freschi, sono molli, morbidi, elastici; invece quando sono secchi perdono queste proprietà. Fornisce dunque agli organi la forma e le proprietà fisiche adatte per le loro funzioni.

Inoltre serve al trasporto dei materiali necessari all'organismo, tiene in sospensione i globuli sanguigni, la caseina, ecc.

Serve come solvente di molte sostanze minerali ed organiche.

Infine l'acqua è necessaria in molte reazioni chimiche che hanno luogo nell'organismo animale. Lo sdoppiamento dei grassi, ad esempio, non può aver luogo senza la presenza dell'acqua:

$$C^{3}H^{5}(OC^{18}H^{35}O)^{3} + 3H^{2}O =$$
$$= C^{3}H^{5}(OH)^{3} + 3C^{18}H^{35}O.OH.$$

In generale entra in tutte quelle reazioni che si dicono per *idrolisi* (o *idratazione*); la trasformazione cioè dell'amido in zucchero, ecc.

D'onde proviene l'acqua che trovasi nell'organismo? In massima parte proviene dall'esterno colle bevande e gli alimenti solidi; ed in parte si forma entro l'organismo per i processi di combustione che vi hanno luogo.

La quantità di acqua che trovasi negli organi, tessuti e liquidi dell'organismo animale è indicata nella Tabella seguente:

Acqua e materie solide in p. 1000 di organi e tessuti animali (Bischoff):

	Acqua	Materie solide
Smalto dei denti . . .	2	998
Denti	100	900
Ossa	220	780
Grasso	299	701
Tessuto elastico . . .	496	504
Cartilagine.	550	450
Fegato	693	317
Midollo spinale . . .	697	303
Epidermide	720	280
Cervello	750	250
Muscoli.	757	243
Milza	758	242
Timo	770	230

	Acqua	Materie solide
Nervi	780	220
Sangue.	791	209
Cuore	792	208
Tessuto cellulare . . .	796	204
Reni	827	173
Bile.	864	136
Latte	891	109
Chilo	928	72
Muco	934	66
Linfa	983	17
Umore vitreo	987	13
Liquido cerebro-spinale .	988	12
Saliva	995	5
Sudore	995	5

Corpo umano adulto	58,5	acqua;
» »	41,5	materie solide.
Nel neonato . .	66,4	acqua;
» . .	33,6	materie solide.

Circa chg. 2 di acqua s'introducono colle bevande e gli alimenti solidi, e circa gr. 300-400 sono prodotti per la combustione dell'idrogeno delle sostanze organiche che ha luogo nei tessuti.

La *quantità di acqua* che trovasi nei liquidi e tessuti si conosce disseccando un peso determinato di queste sostanze prima a b. m. poi entro stufa, sino a che la perdita di peso sia costante. Non è però sempre facile fare questo dosamento. Le sostanze organiche, in generale complesse, che costituiscono l'organismo animale, possono alterarsi scaldandole coll'acqua, e se qualcuna è più o meno volatile, può perdersi insieme al vapor d'acqua.

Se si tratta di liquidi animali quali l'urina, il latte, ecc., è preferibile misurarne una piccola quantità, metterla in un vetro da orologio e far l'evaporazione nel vuoto della macchina pneumatica in presenza di acido solforico concentrato. In questo modo il vapor di acqua si assorbe dall'acido solforico e rimane il residuo secco.

Si può anche scaldare la sostanza a b. m. o a bagno d'aria, entro un tubo di Liebig pesato e facendo passare sulla sostanza durante il riscaldamento una corrente di idrogeno e di anidride carbonica secca; la diminuzione di peso del tubo indica l'acqua contenuta. Oppure si può raccogliere il vapore di acqua che si sviluppa in un tubo a cloruro di calcio tarato, come si fa nell'analisi elementare.

Alcuni preferiscono mescolare il liquido da evaporare con un peso noto di sabbia silicea oppure con amianto o far assorbire il liquido da una spugna, ecc., per aumentare la superficie evaporante. Nell'analisi del latte sarà descritto il metodo di Duclaux colla spugna. Noi crediamo che quando è possibile sia preferibile l'evaporazione nel vuoto in presenza di acido solforico e far uso di un piccolo vaso di Erlenmeyer con tappo smerigliato.

La quantità di acqua eliminata giornalmente corrisponde a quella introdotta nell'organismo e a quella prodotta. Secondo Pettenkofer e Voigt l'uomo emette in 24 ore le quantità seguenti d'acqua (Pettenkofer e Voigt):

		In riposo	Col lavoro
Coll'urina . . .	gr.	1220	1155
Colle feci . . .	»	110	77
Coll'aria espirata e col sudore . .	»	930	1727
		2260	2959

Materie minerali solide.

Il corpo umano contiene in media circa 4,70 % di materie minerali; un uomo del peso di chg. 70 ne contiene in media chilogrammi *tre*.

Un uomo di chg. 62,5 conteneva:

		Peso delle ceneri	Peso relativo a 100 p. di ceneri
Nello scheletro	gr.	2247,3	83
Nelle parti molli	»	468,2	17
Totale		2715,5	100

Tutte le materie minerali dell'organismo animale provengono dagli alimenti; la quantità di cenere fornita dai vari alimenti è la seguente:

Ceneri di diversi alimenti vegetali.

Fagiuoli	3,66 %
Castagne	2,97 »
Piselli	2,68 »
Segala	2,06 »
Frumento	1,78 »
Mais	1,70 »
Patate	1,10 »
Riso	0,82 »
Mele	0,49 »
Pere	0,31 »
Uva	0,53 »
Pane	0,66 »
Farina frumento fina . . .	0,48 »
» » grossolana .	0,96 »

La media sarebbe 1,5 %, essendo il pane (0,66) in preponderanza nella razione.

Nelle *bevande* abbiamo:

Caffè	0,61 %
Vino rosso	0,23 »
Marsala	0,31 »
Thè	0,18 »
Birra	0,25 »

Negli *alimenti di origine animale:*

Giallo d'ovo	1,75 %
Carne di bue	1,30 »
Latte di vacca	0,70 »
Bianco d'ovo	0,71 »

e quantità di cloruro di sodio, mesco-
sali, quali il solfato e cloruro di ma-
fato di sodio, il solfato di calcio, e pro-
accie di bromuri e joduri, introduciamo nel nostro organismo, come condimento
menti.

importanza delle materie minerali nel-
nell'alimentazione è stata riconosciuta
te da J. Liebig (1) nel 1851 (*Lettere*
, 4ª ediz. ted., traduzione italiana di
)e Luca, 1868, Lez. XXXI); Forster
dimostrò che senza alimentazione mi-
ale adulto non può vivere. Infine poi
ge (2) una serie numerosa di ricerche
omento speciale, nonchè sugli animali
ppo.

n argomento di cui ci occuperemo par-
nelle lezioni di *Chimica bromatologica*.
breve cenno sui diversi composti mine-
vano nell'organismo animale.

Cloruro di sodio: NaCl. — Si trova in tutti i liquidi e tessuti animali e principalmente in grande abbondanza nell'urina.

Cristallizza in cubi trasparenti, solubili nell'acqua.

La figura 147 rappresenta il cloruro di sodio quando si separa cristallizzato lentamente da un liquido, come, ad esempio, dall'urina lasciata cristallizzare spontaneamente; quando invece cristallizza rapidamente si ha il cloruro di sodio in cristalli ramificati o in forma dendritica o a croce, come, ad esempio, nelle figure 148 e 149.

Cloruro di potassio: KCl. — È meno abbondante del cloruro di sodio. Trovasi nel sangue e di preferenza nei globuli rossi; abbonda anche, relativamente al cloruro di sodio, nel liquido della carne ed in alcune glandule. Cristallizza anch'esso in cubi.

Cloruro di ammonio: NH^4Cl. — Trovasi in piccola quantità nell'urina, nel sudore, nella saliva, ecc. Anche il cloruro di ammonio cristallizza nel sistema

---

on Liebig nato a Darmstadt nel 1803,
aco di Baviera nel 1873. La Biologia
questo grande chimico. Studiò prima
laboratorii di Thénard e Gay-Lussac,
ato professore (a 21 anni nel 1824) a
reò un celebre laboratorio di Chimica
per tanti anni da moltissimi giovani
tte le nazioni; da questo laboratorio
incipali chimici tedeschi che si spar-
le Università e diedero quell'impulso
produsse l'attuale sviluppo della Chi-
iania; basti ricordare Will, Fresenius,
mann, Kolbe, Kékulé, Hofmann, Sche-
erger, H. Kopp, ecc., e fra i suoi colla-
ricerche chimico-fisiologiche Verdeil,
Henneberg, Feitmann, ecc.; fra i fran-
e Würtz, fra gli inglesi Frankland e
fra gli italiani Sobrero e Peyrone. Sono
i lavori e le analisi che riguardano la
atti dai varii allievi nel laboratorio di
bri sono le sue ricerche fatte insieme al
lebre suo amico Wohler sulla serie ben-
cido urico. La sua teoria dei radicali
eme ai suoi studi sugli acidi polibasici,
e influenza sullo sviluppo della Chimica.
iò profondamente l'aldeide, il cloralio, il
ecc., e un immenso numero di sostanze
rfezionò l'analisi organica in modo che
ssere egli il creatore dei metodi sem-
Diede un metodo pel dosamento del-
ina. Egli, con Wöhler, studiò (1837) il
a funzione glucosidica, l'*amigdalina*.
ubblicò la classica Memoria sull'analisi
scoprì la creatinina, l'acido inosico, ecc.
*Intersuchungen über der Fleisch und
itung zum Nahrungsmittel*, in-8°, e in
Chim. et de Phys. [3], t. 24). Mente sinte-
llenza, pubblicò nel 1840-42 un *Trat-
ica applicata alla Fisiologia vegetale ed all'Agricoltura*, e un *Trattato di Chimica applicata alla Fisiologia animale ed alla Patologia*, in cui sono esposte molte ricerche proprie ed idee nuove. Un gran numero di ricerche egli fece riguardanti l'agricoltura con Wolff ed altri (*Theorie und Praxis der Landwirthschaft*, 1859; *Naturwiss. Briefe über moderne Landw.*, Monaco 1859, ecc.).

Le sue idee sulle fermentazioni datano dal 1837 ed anche prima; le ha espresse in tutti i suoi libri tra i quali nel suo *Trattato di Chimica organica* e nella sua Memoria: *Erscheinungen und Ursachen der Gährung, Faulniss und Verwesung* in *Pogg. Ann.*, 1839, t. 48 e nei suoi *Annalen*.

Nel 1869 pubblicò una grande ed importante Memoria: *Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft*, Monaco 1869 e *Annalen der Chem. und Pharm.*, 1870, t. 153; è divisa in tre parti: nella Parte I tratta della fermentazione alcolica, nella II della fermentazione acetica e nella III della sorgente della forza muscolare.

Celebri sono le sue *Lettere sulla Chimica* che furono tradotte in tutte le lingue.

Dopo la morte di Berzelius continuò la pubblicazione dei *Jahresberichte über der Fortschritte der reinen und angew. Chemie* (1847-1857) continuati poi da altri chimici (Kopp, Will, Naumann, Fittica) e dal 1832 incominciò con Wöhler la pubblicazione dei celebri *Annalen der Pharmacie* che divennero poi *Ann. der Chem. und Pharm.*, ed infine *Ann. der Chemie* o *Liebig's Annalen* e di cui è pubblicato il 299° volume. L'interessantissimo epistolario col suo amico Wöhler fu pubblicato da Hofmann (1883), e quello con Berzelius e con Wöhler da Carrière (1896).

In occasione dell'inaugurazione di un monumento a Liebig in Giessen fu pubblicata dal figlio una *autobiografia* assai interessante per la storia della scienza (*Revue Scient.*, 1891, 1° semestre, pag. 641).

(2) Bunge, *Lehrbuch der physiol. chem.*, traduzione italiana di P. Albertoni, pag. 84.

Fig. 147. — Cloruro di sodio.

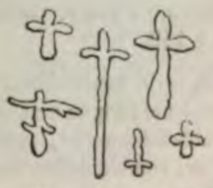


Fig. 148. — Cloruro di sodio.

Fig. 149. — Cloruro di sodio.

Fig. 150. — Sale ammonico.

cubico; quando cristallizza rapidamente si deposita in minuti cristalli, simili a quelli del cloruro di sodio, con cui è isomorfo, e specialmente in forma dendritica o embricata (figg. 149 e 150).

Fluoruro di calcio: CaF^2. — Si trova nelle ossa e nei denti; in piccola quantità anche nel sangue, nel latte e nel cervello.

Anche il fluore proviene dagli alimenti; vi sono delle piante che contengono molto fluore; il licopodio, ad esempio, fornisce 6 % di cenere che contiene 0,4 % di fluore. Ost ha trovato in quasi tutte le ceneri delle piante circa 0,1 % di fluore. Ora si usano i fluoruri nella fermentazione alcolica.

Fosfati di sodio. — I due fosfati: *bisodico:*

$$Na^2HPO^4 + 12H^2O$$

e *monosodico* o *acido:* $NaH^2PO^4 + 3\,^1/_2$ trovansi in tutti i liquidi animali e nell'estratto acquoso dei tessuti.

Sono tutt'e due molto solubili nell'acqua; il primo ha reazione alcalina, il secondo reazione acida; però se si mescolano le due soluzioni la reazione è anfotera o doppia, cioè colla carta di tornasole rossa, si ha reazione *alcalina*, e colla carta azzurra si ha indizio della reazione *acida;* i due sali non possono reagire tra loro, e quindi ognuno mantiene la propria reazione nel liquido.

Il fosfato bisodico se si scalda a temperatura elevata si trasforma in *pirofosfato:*

$$2Na^2HPO^4 = H^2O + Na^4P^2O^7.$$

Il fosfato acido in *metafosfato:*

$$NaH^2PO^4 = H^2O + NaPO^3.$$

Calcinando quindi delle miscele in cui sono di questi sali, si possono trovare nelle ceneri dei pirofosfati o dei metafosfati.

I fosfati acidi si possono trasformare in fosfati neutri:

$$2NaH^2PO^4 + Na^2CO^3 = 2Na^2HPO^4 + CO^2 + H^2O.$$

Fosfato mono e bipotassico. — Si trovano nei globuli sanguigni e nel giallo d'ovo.

Fosfato sodico-ammonico: $Na.NH^4.H.PO^4+8H^2O$ (o *sale microcosmico*). — Si trova alle volte nell'urina quando questa è diventata ammoniacale per decomposizione dell'urea, e che si evapora.

Si ha in grossi cristalli, molto solubili e che scaldati perdono tutta l'acqua e l'ammoniaca, e si trasformano in metafosfato:

$$NaNH^4.HPO^4 = H^2O + NH^3 + NaPO^3.$$

Fosfati di calcio. — Il *fosfato neutro:* Ca^3PO^4, trovasi nelle ossa, nei denti, nelle ossificazioni, nei calcoli. È insolubile nell'acqua, solubile nell'acido cloridrico e anche nell'acido lattico.

Il *fosfato acido:* $CaH^4(PO^4)^2$ trovasi nei liquidi acidi dei tessuti, può trovarsi nell'urina. È solubile nell'acqua con reazione acida. Anche il fosfato bicalcico: $Ca^2H^2(PO^4)^2$ può trovarsi nell'organismo.

Fosfati di magnesio. — Il *fosfato neutro:* Mg^3PO^4 trovasi nelle ossa, nei calcoli, ecc. Nell'urina e nei liquidi acidi dei tessuti trovasi il *fosfato acido:*

$$Mg^2H^2(PO^4) + 14H^2O.$$

Tanto l'uno che l'altro sono difficilmente solubili nell'acqua.

Il fosfato acido cristallizza in prismi od in aghi; il fosfato neutro è una polvere incolora.

Fosfato ammonico-magnesico o *fosfato triplo:*

$$MgNH^4.PO^4 + 6H^2O.$$

dall'urina e da altri liquidi alterati; si
lcoli, negli escrementi.
zza molto bene ed i cristalli hanno forma
ca. È solubile in tutti gli acidi, compreso
ico. Calcinato si trasforma in pirofosfato:

$^4PO^4 = H^2O + 2NH^3 + Mg^2P^2O^7$.

'ig. 151. — Fosfato ammonico-magnesico.

a 151 rappresenta dei cristalli incolori di
nonico-magnesico assai regolari, quali si
esso nei depositi urinari di urine alcaline.
gura 152 rappresenta lo stesso sale detto

152. — Cristalli pinniformi di sale neutro.

— Cristalli stellati di fosfato ammonico-magnesico.

, osservato da Golding-Bird in urine
secondo Hassall sarebbero invece cristalli
di calcio. La figura 153 rappresenta il
nonico-magnesico, quale si deposita alle
rma stellata (secondo Golding-Bird). Si
e **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 59.

lcalini. — I solfati di potassio e di sodio
nell'urina e nelle ceneri dei tessuti, ec-
nelle ceneri del latte, del succo gastrico
(?).
ubili nell'acqua.
alcalini sono introdotti nell'organismo
nti; però si noti che, quando le materie
olforate, sono bruciate, per determinare
he contengono, una parte almeno dello
e può trovarsi nelle ceneri in forma di

Solfato di calcio: $CaSO^4 + 2H^2O$. — Trovasi nel sangue, nel succo pancreatico, nelle ossa dei rachitici, negli escrementi.

Carbonati. — I carbonati di sodio e di potassio neutri o acidi si trovano molto diffusi nell'organismo; si trovano specialmente nel sangue. Si trova anche nell'urina degli erbivori ed anche nell'urina umana dopo un'alimentazione vegetale. Nella linfa, nella saliva, ecc.

L'anidride carbonica può dunque trovarsi nell'organismo in tre forme:

CO^2 libera;

$CO^2\begin{cases} OK \\ OH \end{cases}$ semicombinata o di bicarbonato;

$CO\begin{cases} OK \\ OK \end{cases}$ carbonato neutro.

Il *carbonato di calcio:* $CaCO^3$ trovasi nelle ossa, nei denti, nell'urina degli erbivori, nei calcoli urinari ed altre concrezioni.

Il carbonato di calcio cristallizzato trovasi nelle *otoliti* o concrezioni dell'orecchio; in ammassi sferoidi, trovasi nell'urina del cavallo quando vi si deposita spontaneamente in forma di granelli (fig. 154).

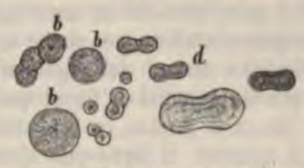


Fig. 154. — Cristalli di carbonato di calcio.

Si trova alcune volte nelle urine alcaline dell'uomo e dei fanciulli. Cristallizzato, in forme più o meno regolari derivanti dal romboedro, si deposita spontaneamente nella saliva parotidea del cane.

Il *carbonato di magnesio:* $MgCO^3$, accompagna spesso il carbonato di calcio.

L'*ammoniaca* può trovarsi sotto forma di carbonato di ammonio, nell'urina.

Jodo. — Fra gli elementi normali costituenti l'organismo animale bisogna annoverare ora anche il jodo trovato da Baumann nella *tirojodina*, sostanza che trovasi nella glandola tiroide; la tirojodina ne contiene 9-10 $^0/_0$.

Gley (1897) ha trovato il jodo anche nelle due glandule paratiroidee, che sono glandule piccolissime annesse alla glandula tiroide propriamente detta, e in quantità maggiore che non in questa.

Il jodo che trovasi nell'organismo animale proviene senza dubbio dagli alimenti. Il jodo sotto forma di joduro è molto diffuso nelle piante, specialmente marine, in molte acque di sorgente, nell'acqua del mare, ecc. Lo *Xanthosoma violaceum* Schott, delle

Aracee, del Brasile, detto anche *Tayaz*, *Tayaba*, ecc. è usato come depuratore del sangue. Contiene, allo stato fresco, 0,003 % di jodo.

Anche molti minerali contengono del jodo; recentemente fu trovato il jodo nella malachite.

Ferro. — Il ferro è un elemento molto diffuso nell'organismo animale, benchè vi esista in piccola quantità. Si calcola che il corpo umano in media non contenga più di gr. 3-3,5 di ferro in totale. Un bue di chg. 500 contiene circa gr. 100 di ferro.

Nel 1713 Lemery e Geoffroy dimostrarono che le ceneri degli animali e dei vegetali contengono del ferro. In quel tempo già si usavano molto i preparati ferruginosi.

Nel 1746 il Menghini dimostrò che il sangue, e solamente i globuli di esso, contiene del ferro (Si vegga più avanti *Sangue*).

Il ferro trovasi accumulato principalmente nella materia colorante del sangue, l'emoglobina, che ne contiene 0,4 %, in media.

La quantità di ferro che trovasi in tutto l'organismo è superiore a quella che si trova in tutta la emoglobina. Il ferro trovasi oltrechè nel sangue principalmente nel fegato, nella milza, nei reni e nei muscoli. Questo ferro, che non è sotto forma di emoglobina, è però sotto forma anch'esso di combinazione organo-metallica, non molto stabile però.

Tutti i liquidi e tessuti dell'organismo contengono delle piccole quantità di ferro, qualche volta anche sotto forma di *fosfato*. In uno stesso organo o tessuto, la quantità di ferro può variare molto secondo l'età dell'individuo e in molte malattie.

È facile riconoscere il ferro: basta bruciare in cassula di platino un poco di sostanza; una quantità un po' rilevante di ferro si svela già al colore rossastro della cenere. Si scioglie la cenere in poche goccie di acido cloridrico e nella soluzione si cerca il ferro coi suoi reattivi.

È da notarsi che quasi tutto il ferro trovandosi nell'organismo in combinazione intima con materie organiche non può essere svelato coi suoi reattivi, se la sostanza non è stata incenerita; ad esempio, se noi trattiamo una soluzione acquosa rossa di ossiemoglobina con solfuro ammonico, *non* otteniamo un precipitato nero di solfuro di ferro. Non sappiamo veramente come il ferro sia combinato colla materia organica, ma certo non è una combinazione molto intima, perchè questi composti ferruginoso-organici fatti bollire con acido cloridrico o altro acido minerale, dànno un sale di ferro; più o meno facilmente però; ed invero, mentre l'emoglobina (che è il composto ferruginoso più stabile) non cede il ferro agli acidi diluiti, ma agli acidi concentrati, l'*ematogeno* di Bunge cede il ferro agli acidi diluiti ed anche agli acidi organici.

Le esperienze di Bunge, Zaleski, Lapicque e Krüger hanno dimostrato che il neonato al momento della nascita contiene molto ferro: si direbbe una provvista di ferro che utilizza durante il suo sviluppo. Servono, ad esempio, i dati seguenti:

Coniglio ucciso appena dopo la nascita	gr.	0,119
Coniglio ucciso dopo 15 giorni	»	0,044
Cane 10 ore dopo nato . .	»	0,112
» di 4 giorni	»	0,074

1000 gr. di fegato lavato e umido, di:

11 giorni	gr.	0,200
3 mesi	»	0,040

Nei cani si trovò:

	Cenere	
	del neonato	della madre
K^2O	11,42	14,98
Na^2O	10,64	8,80
CaO	29,52	27,24
MgO	1,80	1,54
Fe^2O^3	**0,72**	**0,12**
P^2O^5	39,42	34,22
Cl	8,42	16,90
	104,94	103,80
Equivalente del cloro in ossigeno .	1,88	3,80
	100,06	100,00

Il latte ne contiene delle piccolissime quant[illegible]

Il ferro che trovasi nell'organismo animale p[illegible] viene dagli alimenti, i quali tutti ne conteng[illegible] delle piccole quantità.

Grammi 100 di sostanza secca contengono:

	Ferro in mgr.
Bianco d'ovo di pollo	4,2
Giallo d'ovo	10-23
Latte di vacca	2,3
Latte di donna	2,7
Frumento	5,5
Lenticchie	9,5
Orzo	20,3
Carne di bue	16,6
Patate	4,2

Pare che negli alimenti il ferro si trovi in u[illegible] forma di combinazione facilmente assorbibile e pr[illegible] babilmente, secondo alcuni, in forma di combin[illegible] zioni analoghe all'emoglobina. Però non pare ques[illegible] una condizione indispensabile per l'assorbimento d[illegible] composti di ferro. Se ciò fosse, il medicamento m[illegible] gliore per l'assorbimento del ferro sarebbe il sangu[illegible] e ciò non è sempre. L'emoglobina nel tubo gastro[illegible] enterico è decomposta, e l'ematina che si forma, ch[illegible]

è la parte ferruginosa dell'emoglobina, è eliminata quasi tutta colle feci.

Manganese, Rame, Zinco, Piombo. — Una traccia di questi metalli si trova normalmente nell'organismo animale.

Il manganese fu trovato in piccola quantità nel sangue e nelle uova (Pollacci, 1870), nell'urina, nel latte, nelle ossa, nei capelli, nella bile, ecc. Secondo Burieu de Buisson 1000 p. di sangue conterrebbero le quantità seguenti di ferro e di manganese:

	Peso dei globuli	Fe^2O^3	Mn^2O^3
Sangue di donna clorotica	63,98	0,500	0,025
Sangue di uomo pletorico	143,50	1,36	0,071
Sangue normale	128,2	1,22	0,066

Non sappiamo quanta fiducia si debba avere in queste cifre.

Secondo le ricerche di Riche il sangue contiene le quantità seguenti di manganese per 1 chg.:

	Fe^2O^3	Mn^2O^3
Sangue di montone	0,675	0,0025
	0,602	0,001
	0,479	0,005
» di porco	0,667	0,00015
» di cavallo	0,476	0,0015

Quasi tutti gli alimenti contengono un poco di manganese; ad esempio, in 100 grammi di:

	M^2O^3
Frumento	0,0113
Orzo	0,0056
Mais	0,0020
Riso	0,0010
Crusca di riso	0,0000

Il *rame* in piccola quantità si trova sempre nell'organismo umano, nel sangue e specialmente nella bile e nel fegato. Questo rame si dice rame *normale*. Primo il B. Bizio dimostrò la diffusione del rame nell'organismo animale e specialmente nelle ostriche e in altri animali inferiori. Le ricerche di Bartolomeo Bizio furono confermate ed estese da altri chimici in Italia e fuori (1). Pare anzi che negli animali inferiori il rame si trovi combinato con materie albuminoidi e tenga l'ufficio del ferro nell'emoglobina; si è dato il nome di *emocianina* ad una sostanza albuminoide cristallizzabile che si trova nel sangue dei polpi. Pare che questa sostanza formi coll'ossigeno una specie di *ossiemocianina* facilmente dissociabile analogamente all'emoglobina, e secondo Fredericq il sangue dei polpi sarebbe azzurro o incoloro secondo che la sua emocianina è combinata o no coll'ossigeno.

La *turacina*, che è una sostanza azotata trovata nelle penne di certi uccelli, contiene molto rame (sino 9-10 %) e secondo Church avrebbe la composizione: $C^{82}H^{81}N^9Cu^2O^{33}$. La turacina ha qualche analogia colla ematina e sciogliendosi nell'acido solforico dà un derivato colorato, la *turacoporfirina*, i cui spettri di assorbimento, in soluzione alcalina o acida, presentano grandi somiglianze con quelli dell'*ematoporfirina* derivante dall'ematina; ma mentre vi è del rame nel derivato della turacina non vi è ferro nel derivato analogo dell'ematina. Lo spettro della *turacina* presenta due bande di assorbimento che ricordano quelle dell'ossiemoglobina (Church, 1869).

Il rame è diffusissimo nel regno vegetale e tutti i nostri alimenti contengono traccie di rame ed alle volte anche più che delle traccie; secondo alcuni l'uomo giornalmente introduce nel proprio organismo cogli alimenti da 2-7 mmgr. di rame.

Lehmann (1896) ricerca e dosa il rame incenerendo le sostanze con acido solforico, sciogliendo in acido cloridrico le ceneri e poi colorimetricamente mediante la colorazione azzurra che si ha coll'ammoniaca. Il dosamento però è molto più esatto se fatto per via elettrolitica.

Egli trovò, ad esempio:

		Cu per 1 chg.
Cereali	mgr.	4-10
Lenticchie	»	6
Fave	»	2
Ostriche	»	60
Aringhe	»	2,5
Reni (umani)	»	1-2
Fegato	»	2,5-5
Fegato del feto . .	traccie minime.	

Anche lo *zinco* in piccolissima quantità si trova quasi costantemente nell'organismo umano; proviene sia dagli alimenti, sia dagli utensili che servono a preparare o conservare gli alimenti stessi.

Finalmente anche il *piombo*, secondo molti autori, esisterebbe normalmente, in piccolissima quantità, nell'organismo umano; l'uso che si fa continuamente nelle cucine di vasi stagnati con lega di stagno e piombo, gli alimenti conservati entro scatole o altri vasi chiusi con saldature piombifere, l'uso dei tubi di piombo per le condutture delle acque potabili, ecc.,

(1) La bibliografia riguardante la presenza del rame negli esseri viventi è raccolta con molta cura in un lavoro del professore F. Sestini, *Del rame negli esseri viventi* in *Annali di Chimica e di Farmacologia*, 1888, t. VII, pag. 220; e in un opuscolo di Tschirch.

sono altrettante cause di introduzione giornaliera di piccolissima quantità di piombo nell'organismo.

Non sappiamo se il piombo e lo zinco formino composti definiti organo-metallici come fa il rame. L'introduzione continuata di quantità di piombo un po' superiore a delle traccie produce degli effetti di avvelenamento detto *saturnino*. Sono soggetti al *saturnismo* gli operai che sono obbligati a maneggiare molti composti di piombo come, ad esempio, nelle fabbriche di cerussa, di minio, ecc.; in quel caso coll'aria si introduce il polviscolo atmosferico che contiene traccie di composti di piombo.

Acidi liberi. — Nell'organismo si trovano anche degli acidi liberi minerali. L'acido cloridrico trovasi nel succo gastrico e nel succo gastrico può trovarsi anche dell'acido lattico.

L'acido solforico libero fu trovato nelle glandule salivari e gastriche del *Dolium Galea*.

Traccie di *anidride silicica:* SiO^2 pare si trovino nelle ceneri del sangue, dell'urina, della bile e dell'uovo; però se si trova nelle ceneri non vuol dire che si trovi libera l'anidride SiO^2 nell'organismo, ove invece esisterà sotto forma di silicato.

Perossidi e nitrati. — Fra i composti minerali che trovansi nell'organismo è da tener conto anche di quelli che non si trovano nelle ceneri perchè durante l'incenerazione restano distrutti: tali sarebbero ad esempio i *perossidi*, l'*acido nitroso* ed i *nitrati*. I *nitriti* che possono trovarsi nell'organismo (*urina*, ecc.) rimangono distrutti durante l'incenerazione. Così dicasi dei *nitrati*.

Composti organo-minerali.

Noi diamo questo nome a quei composti che si possono considerare come composti organici che contengano qualche metallo in intima combinazione o qualche residuo di composto minerale.

L'*emoglobina* del sangue, l'*emocianina* sopraccennata, ecc., sono composti organo-minerali; sono cioè composti definiti nelle cui molecole entra una quantità costante di ferro, di rame, ecc., non sotto la ordinaria forma salina, ma in combinazione più intima al punto che il metallo non è svelato cogli ordinari reattivi e bisogna distruggere la materia organica.

Secondo G. Guérin (1897), dalla segatura di legno si può estrarre una sostanza amorfa che ha i caratteri delle combinazioni nucleiniche, e che contiene solfo e fosforo e per di più anche una costante quantità di manganese. La sua composizione centesimale sarebbe:

C = 52,76	S = 0,66
H = 5,04	P = 1,29
N = 4,60	Mn = 0,40

Sono composti organo-minerali l'*acido fosfoglicerico:*

$$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OPO<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{cases}$$

e quindi anche le *lecitine* che da questo acido derivano.

Solfo. — Il solfo trovasi nell'organismo animale mai allo stato libero, sempre in combinazione sotto varie forme:

1) Sotto forma di *solfati* o di *acido solforico* o di *acido solfidrico* e questo è detto solfo minerale o inorganico;

2) Sotto forma di combinazione organo-minerale, e qui bisogna distinguere il solfo organico allo stato di *solfidrile* come, ad esempio, nel *metilmercaptano:* CH^3SH e probabilmente, in parte almeno, negli albuminoidi e il solfo organico ossidato sotto forma di *solfossile:* $SO^2.OH$, quale trovasi allo stato di etere nell'etere *fenilsolforico*, ad esempio:

$$C^6H^5.O.SO^2OH,$$

o di acido solfonico, come nella taurina:

$$\begin{matrix}CH^2.SO^2.OH\\|\\CH^2.NH^2\end{matrix}, \text{ ecc.}$$

Il solfo allo stato di acido solforico, di solfati e di acido solfidrico si riconosce facilmente coi propri reattivi; il solfo organico invece non dà, ad esempio, la reazione col cloruro di bario; o bisogna, se il composto è un etere solforico, far bollire la sostanza con acido cloridrico che sdoppia l'etere e mette in libertà l'acido solforico come nel caso dell'acido *fenilsolforico:*

$$C^6H^5.OSO^2.OH + H^2O = C^6H^5.OH + HOSO^2.OH$$

e questo potrebbe denominarsi *solfo semi-organico*, oppure bisogna distruggere la molecola organica per svelare il solfo; tale è il caso delle materie albuminoidi, della taurina, della cistina, del metilmercaptano.

Per riconoscere il solfo organico vero basta fondere un poco di sostanza con una miscela di carbonato potassico e nitro, oppure potassa caustica e nitro od anche con una miscela di carbonato sodico e clorato di potassio; in questo modo il solfo rimane trasformato in solfato; si lascia raffreddare, si scioglie in acqua e si cerca l'acido solforico col cloruro di bario.

Molte sostanze, quali le albuminoidi che contengono il solfo in combinazione non molto intima, in parte probabilmente sotto forma di solfidrile — Si dànno per ebollizione con soluzione concentrata di potassa un solfuro alcalino e trattando quindi il liquido con acido cloridrico si ha sviluppo di acido solfidrico. Il solfo ossidato che trovasi in combinazione organica, come appunto l'acido fenilsolforico, la taurina non dànno acido solfidrico per ebollizione

con potassa e successivo trattamento con acido cloridrico. La cistina invece dà acido solfidrico.

Una piccola quantità di solfo trovasi nell'organismo sotto forma di *acido solfocianico* (nella saliva, succo gastrico, urina) che si riconosce ai reattivi suoi proprii.

Fosforo. Acido fosfoglicerico. Fosfoglicerati. — La maggior parte del fosforo dell'organismo animale trovasi sotto forma di *fosfato* (V. sopra); una parte però vi si trova anche in quella forma di combinazione che, forse impropriamente, dicesi *organica* e che meglio sarebbe denominare *organo-minerale* o *semi-organica*. L'unica forma organo-minerale ben conosciuta in cui il fosforo trovasi nell'organismo è quella di *acido fosfoglicerico*.

L'acido fosfoglicerico fu scoperto da Pelouze (1845) che l'ottenne scaldando la glicerina con anidride fosforica o acido metafosforico; si scalda a 100°, si diluisce con acqua, si neutralizza con carbonato di bario, si filtra e si precipita esattamente la barite coll'acido solforico. Il liquido filtrato è una soluzione di acido fosfoglicerinico. Gobley poco dopo lo estrasse dal giallo d'ovo scomponendo la lecitina e la cefalina con acqua di barite.

Allo stato di sale l'acido fosfoglicerico trovasi nel sangue, nel cervello, nei nervi, nei muscoli, nel pus e, in piccola quantità, anche nell'urina.

L'acido fosfoglicerico dell'organismo animale proviene dalla decomposizione delle lecitine. È un acido sciropposo, bibasico; forma dei sali, fra i quali i fosfoglicerati di calcio e di bario, che sono solubili nell'acqua, insolubili nell'alcol. Il fosfoglicerato di piombo è insolubile nell'acqua.

L'acido fosfoglicerico fatto bollire cogli acidi e già anche coll'acqua bollente si scinde in *glicerina* ed *acido fosforico*:

$$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OPO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}+H^2O=C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}+PO\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$$

È un vero gliceride o etere della glicerina perfettamente paragonabile all'*acido fenilsolforico*:

$$C^6H^5.O.SO^2.OH.$$

L'acido fosfoglicerico e alcuni fosfoglicerati furono da noi inscritti nel nostro *Commentario della Farmacopea Italiana*, vol. II, parte 1ª, pag. 206.

Mundorff (1896) ha riassunto in un Quadro le reazioni per distinguere i fosfoglicerati di calcio, potassio, sodio, magnesio e ferro (1).

Un composto fosforato organico contenente — PH^2 oppure — $PO\begin{cases}OH\\OH.\end{cases}$ attaccati al carbonio, come ad es.:

$$\begin{matrix}CH^2.PO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\\ |\\ CH^2.NH^2\end{matrix}\quad \text{oppure } CH^3.PH^2$$

e che sarebbero paragonabili alla taurina ed al metilmercaptano, non si conosce.

Eppure forse una piccola parte di fosforo esiste nell'organismo anche in forma di vero fosforo organico, perchè da molti si è affermato che durante i processi putrefattivi si sviluppano traccie di gas fosforati. Se ciò è vero, essendochè i fosfati e i fosfoglicerati in quelle condizioni non sono ridotti per poter dare un gas fosforato, così è reso probabile che in alcune molecole albuminoidi una parte almeno del fosforo possa trovarsi non in forma ossigenata di residuo dell'acido fosforico ma o di residuo — PH^2 oppure di residuo di acido fosforoso — $P\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ o ipofosforoso — $HP.OH$, i quali appunto in quelle condizioni possono essere ridotti e trasformati in gas fosforati. Mancano complete ed estese ricerche in proposito.

Lecitine. — Le lecitine sono composti molto importanti azoto-fosforati, molto diffusi nei vegetali e negli animali. Sono corpi fosforati complessi che tutti derivano in fondo dall'*acido fosfoglicerico*.

Le lecitine sono sostanze che per i radicali acidi e la glicerina che contengono dovrebbero essere descritte insieme ai grassi, per l'azoto della colina e la loro debole funzione basica dovrebbero essere comprese nel gruppo delle sostanze azotate insieme al protagone, ecc.; preferiamo descriverle in questo posto in vista della diffusione che hanno nell'organismo e per l'acido fosforico che contengono.

Le lecitine si trovano abbondantemente nel cervello, nei nervi, nel giallo delle uova, negli spermatozoidi, nei globuli bianchi del sangue, nelle ova dei pesci, nelle spore, nei funghi, nelle gemme, nei semi e in generale nelle cellule in via di sviluppo o di riproduzione. Quasi sempre le lecitine sono accompagnate da colesterina.

La lecitina (da λέκιθος, *giallo d'ovo*) meglio studiata e quella più diffusa è la lecitina che si trova nel giallo d'ovo ove fu scoperta nel 1846 da Gobley (2); poi la trovò nel cervello, nel sangue, ecc. La lecitina è un etere.

(1) *Annali di Chim. e di Farmacol.*, 1897, XXV, pag. 215.

(2) Gobley Teodoro Nicola, nato nel 1811 a Parigi. Da lungo tempo farmacista a Parigi e nel 1842 aggregato alla Scuola di Farmacia. Membro della Commissione per la revisione della Farmacopea francese e membro dell'Accademia di Medicina. Le sue importanti ricerche sul giallo d'ovo (1846-47), sulle ova e sullo sperma del carpio (1850-51), come tutte le sue altre ricerche, furono pubblicate nel

Questa lecitina, secondo le analisi di Strecker, sarebbe un etere composto dell'acido oleopalmitilfosforico con la colina e per l'azione degli alcali si scinde negli acidi oleico, palmitico, fosfoglicerico e in colina.

Secondo altri, la lecitina del tuorlo d'ovo sarebbe derivante dall'acido distearilfosfoglicerico o più probabilmente stearopalmitilglicerico e quindi si decomporrebbe in acido stearico, acido palmitico, acido fosfoglicerico e colina:

$$C^3H^5\begin{cases}OC^{18}H^{35}O\\ OC^{16}H^{31}O\\ OPO<\begin{matrix}OH\\ OCH^2CH^2N\equiv\begin{matrix}(CH^3)^3\\ OH\end{matrix}\end{matrix}\end{cases} + H^2 = \underbrace{C^3H^5\begin{cases}OC^{18}H^{35}O\\ OC^{16}H^{31}O\\ OPO<\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\end{cases}}_{\text{Acido stearopalmitilfosfoglicerico}} + \underbrace{HO.CH^2CH^2.N\equiv\begin{matrix}(CH^3)^3\\ OH\end{matrix}}_{\text{Colina.}}$$

L'acido palmitilstearofosfoglicerico si decompone poi in una molecola di acido stearico, una molecola di acido palmitico e in acido fosfoglicerico:

$$C^3H^5\begin{cases}OC^{18}H^{35}O\\ OC^{16}H^{31}O\\ OPO<\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\end{cases} + 2H^2O = \underbrace{C^{16}H^{31}O.OH}_{\text{Acido palmitico}} + \underbrace{C^{18}H^{35}O.OH}_{\text{Acido stearico}} + \underbrace{C^3H\begin{cases}OH\\ OH\\ OPO<\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\end{cases}}_{\text{Acido fosfoglicerico.}}$$

Estrazione dal giallo d'ovo. — Si esaurisce con etere il giallo d'ovo, a freddo, sino a che non si colora più in giallo. Il residuo si esaurisce poi con alcol a 50°-60° e la soluzione alcolica evaporata a bagno maria a 50°-60° lascia un residuo che deve essere lavato con etere; la parte insulubile nell'etere, sciolta in poco alcol assoluto e raffreddata sino a —5°-20°, deposita la lecitina in granelli (Hoppe-Seyler, Diakonow).

In questo modo se ne perde molto col primo trattamento etereo e secondo Gilson si può ricuperare una parte almeno della lecitina esportata dall'etere insieme alla materia grassa, sciogliendo nell'etere di petrolio il residuo lasciato dall'etere e dibattendo l'etere di petrolio con alcol a 75 % che esporta la lecitina. L'alcol lasciato in luogo fresco alcuni giorni deposita della colesterina con altre sostanze estranee. Il liquido alcolico scolorato, col carbone ed evaporato a 50°-60°, si tratta con poco etere, poi con alcol assoluto e si raffredda come fu detto più sopra.

Proprietà fisiche e chimiche. — La lecitina del giallo d'ovo cristallizza confusamente in grani bianchi o in ammassi formati da piccole lamelle. Disseccata, si ha in massa molle come la cera, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcol e molto meno solubile nell'etere. La lecitina è solubile nel cloroformio, nel benzene, nel solfuro di carbonio e nei grassi.

È una sostanza molto alterabile; coll'acqua forma una specie di colla che al microscopio lascia vedere delle goccioline e dei filamenti viscosi e oleosi. Se si scalda verso 70° tanto secco quanto in soluzione alcolica imbrunisce decomponendosi e anche a temperatura ordinaria dopo lungo tempo assume reazione acida. Scaldata all'aria brucia e poi lascia un residuo di acido metafosforico.

La lecitina non è solubile negli alcali diluiti nè negli acidi diluiti. La reazione principale che produce per l'azione degli acidi e delle basi (barite, ecc.) è quella sopra accennata, di decomporsi in acidi grassi, acidi fosfoglicerico e colina. L'acido solforico diluito già a temperatura ordinaria produce questa decomposizione, anzi, la scomposizione è più profonda perchè gran parte dell'acido fosfoglicerico rimane decomposto in acido fosforico e glicerina. Anche il vapore sovrariscaldato la decompone in questo senso.

Per l'azione dei fermenti della putrefazione la lecitina si decompone in acidi grassi, acido fosfoglicerico e colina, poi questa si decompone producendo ammoniaca, trimetilamina, acido carbonico, metano (Hasebroek, 1888).

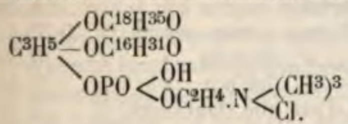
Il succo gastrico attacca lentamente la lecitina, ma agisce come idratante pel suo acido cloridrico. La tripsina non la decompone sè non dopo molte ore a 40° quando è già incominciata la putrefazione. Invece il fermento pancreatico dei corpi grassi (*steatopsina*) decompone rapidamente la lecitina in acidi grassi, acido fosfoglicerico e colina (Bókay).

La lecitina: $C^{42}H^{84}NPO^9$ sciolta in alcol assoluto e

Journ. de Pharm. et de Chimie. Egli studiò poi la azione dell'ammoniaca sulla lecitina (1870) e fece altre ricerche sulla lecitina e cerebrina nel 1874. Debbonsi al Gobley degli studi sul cervello, sui funghi velenosi, sul principio odoroso della vaniglia, sulla radice di kawa-kawa, sul percloruro di ferro, sul lattato di calcio, sull'herniarina, sulle materie grasse del sangue venoso e della bile (1852 e 1856), ecc. Costruì un istrumento detto *Elajometro* per il saggio dell'olio d'oliva.

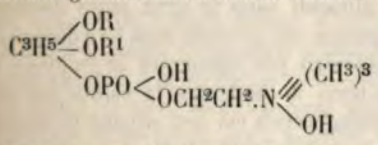
trattata con soluzione alcolica di cloruro platinico dà un *cloroplatinato:* $(C^{42}H^{83}NPO^{8}.Cl)^{2}PtCl^{4}$ giallo, che si purifica precipitandolo dalla soluzione eterea coll'alcol. Questo cloroplatinato è solubile nell'etere, nel benzene, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio ed è facilmente alterabile. Già la sua soluzione eterea lasciata a sè un certo tempo fornisce, come dimostrò Strecker, del *cloroplatinato di colina.*

Strecker decomponendo il cloroplatinato di lecitina in soluzione eterea col gas solfidrico ottenne un cloridrato che può considerarsi come lecitina in cui l'ossidrile attaccato all'azoto è sostituito dal cloro:



Oltre questa lecitina si ammette l'esistenza di altre lecitine contenenti due radicali dell'acido palmatico (*lecitina dipalmitica*) e dell'acido oleico (*lecitina dioleica*); o dell'acido stearico come pure anche delle lecitine miste contenenti due radicali di due acidi grassi diversi. Ma si hanno notizie molto incerte su tutte queste lecitine.

La formola generale delle lecitine sarebbe:

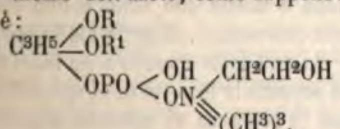


essendo RR^{1} due radicali di acidi grassi eguali o diversi. Può anche essere che nell'organismo vegetale ed animale esistano delle lecitine isomere; tenendo conto che la glicerina è un alcol biprimario e secondario:

$$\begin{array}{l} \alpha\ CH^{2}.OH \\ \quad | \\ \beta\ CH.OH \\ \quad | \\ \gamma\ CH^{2}.OH \end{array}$$

i due radicali acidi possono essere in $\alpha\beta$ oppure in $\alpha\gamma$ e quindi il residuo fosforico può essere attaccato in γ (o α) oppure in β.

Un altro genere di isomeria deve poi esistere per le lecitine ed è il modo diverso con cui può stare attaccata la colina al gruppo fosforico. Colla formola data più sopra abbiamo ammesso con Strecker che la colina stia attaccata in forma eterea coll'ossidrile alcolico, ma potrebbe anche esistere una lecitina in cui il legame della colina fosse meno intimo per mezzo dell'azoto, come supponeva Diakonow, cioè:



Queste sarebbero lecitine ancora più facilmente decomponibili.

Si noterà poi che si avranno delle lecitine diverse se invece che dalla colina derivano dalla betaina o dalla muscarina. Secondo Lipmann le lecitine in cui la colina sarebbe sostituita dalla betaina si troverebbero nelle barbabietole; nell'agarico vi sarebbero lecitine derivanti dalla colina e derivanti dalla muscarina.

Ricerca e separazione delle lecitine. — La ricerca e il dosamento delle lecitine, secondo Hoppe-Seyler, si può fare tenendo conto della formazione dell'acido fosforico. Dalla quantità di acido fosforico organico ottenuto dagli estratti alcolici o eterei egli deduce la quantità di lecitina.

Secondo Hoppe-Seyler la ricerca delle lecitine e la separazione da altri composti si può eseguire nel modo seguente(1): Si precipitano i liquidi da esaminare con alcol, si esaurisce il deposito con alcol bollente e si evaporano i liquidi alcolici a bagnomaria. Bisogna aver cura di non impiegare liquidi alcalini od acidi e di neutralizzare, ove occorra, con quantità sufficiente d'acido acetico o di carbonato di sodio. Il residuo è esaurito con una miscela d'alcol e d'etere. Dopo filtrazione, si distilla per sbarazzarsi dell'etere e si aggiunge alla soluzione alcolica fredda del cloruro di platino, oppure si evapora fino a secchezza e si riprende il residuo con etere. La soluzione eterea filtrata può contenere, oltre la lecitina, molti altri composti, specialmente corpi grassi e colesterina. Si toglie l'etere colla distillazione e si esamina il residuo al microscopio dopo avervi aggiunto un poco d'acqua. Si trovano allora delle goccioline oleose e dei filamenti (cilindri dell'asse) che s'incontrano nella parte centrale dei nervi. Ciò fatto, si tratta la massa con acqua di barite e si mantiene in ebollizione la soluzione alcalina per un'ora circa.

Si toglie l'eccesso di barite per mezzo di una corrente d'anidride carbonica e si ricerca nel liquido filtrato la colina e l'acido fosfoglicerico mediante i reattivi già citati. Si separano i due corpi mediante l'alcol, il quale non discioglie il fosfoglicerato di bario. Quanto ai diversi saponi di barite, quasi tutti mescolati con colesterina, si filtrano, si mettono in sospensione nell'acqua e si trattano con acido cloridrico, per mettere in libertà gli acidi grassi. Si aggiunge etere che scioglie insieme questi acidi grassi e la colesterina. Il liquido etereo è neutralizzato poi con una soluzione diluita di soda e sottomessa ad un lavaggio con acqua; la colesterina resta sola sciolta nell'etere, mentre i saponi grassi a base di soda sono sciolti nella soluzione alcalina. Si potranno poi separare coi metodi noti.

(1) **Hoppe-Seyler**, *Traité d'Analyse chimique appliquée à la Physiol.*, pag. 163.

Per evitare le perdite bisogna anche evitare le correnti d'aria troppo rapide.

Quando si hanno sostanze ricche di materie albuminose, quali il sangue, il cervello, il latte, il cacio, ecc., bruciano difficilmente; se la materia carbonosa che prima si ottiene si umetta con acqua, si evapora e si dissecca allora se ne facilita la combustione. Ma quando si debbono incenerire sostanze come quelle accennate, il sangue ad es., è meglio operare nel modo seguente: Si evapora a secco una certa quantità di sangue (e meglio sangue defibrinato), circa 20-30 gr. ed il residuo secco si polverizza, si introduce in un crogiuolo di porcellana o di platino, pesato, poi si brucia a calore moderato. Non bisogna tentare di bruciare completamente il carbone perchè potrebbero volatilizzarsi i cloruri, ridurre i selfati, ecc. Invece bisogna triturarlo, calcinarlo ancora un poco, poi pesarlo. Si avranno così le *ceneri + carbone non bruciato*. Si tratta la massa con acqua bollente ripetutamente, e la soluzione mediante pipetta si porta su un piccolo filtro (lavato e privo di ceneri o quasi) e si continua così a lavare sino a che il filtrato evaporato su lamina di platino non lasci più residuo. Il liquido filtrato che contiene i sali solubili nell'acqua si evapora in cassula di platino a b. m. sino a secco, si scalda il residuo al rosso scuro e si pesa. Si avrà il peso dei *sali solubili* o *ceneri solubili*. Il carbone rimasto nel crogiuolo, cui si aggiunge il piccolo filtro contenente un poco di carbone, si dissecca adagio, poi si scalda al rosso scuro ed al rosso vivo sino a che sia totalmente bruciato. Si avrà così il peso dei *sali insolubili* o *ceneri insolubili*. La somma delle ceneri solubili e insolubili ci darà la quantità totale delle *ceneri*.

In alcuni casi, come ad esempio per le farine dei cereali che contengono quasi esclusivamente dei fosfati, invece di trattare il carbone con acqua si può, scaldando moderatamente, bruciare quasi tutto il carbone, poi per togliere le ultime particelle di questo si aggiunge un poco di *nitrato di ammonio puro* e si termina la calcinazione. In questo modo si hanno ceneri bianchissime. Questo metodo però non deve mai essere adoperato per sostanze che contengano dei *cloruri*, nè per sostanze che, come il *cervello*, il *tessuto nervoso*, il *sangue*, ecc., contengano delle lecitine o altre sostanze fosforate; si formerebbe dell'acido fosforico che impedirebbe la combustione completa del carbone; non solo, ma potrebbe scacciare dai cloruri e dai solfati gli acidi volatili quali l'*acido cloridrico* e l'*acido solforico*, e l'acido fosforico stesso potrebbe essere ridotto dal carbone.

In questi casi della presenza delle lecitine bisogna disseccare prima la sostanza, poi esaurirla con etere e con alcol assoluto, poi procedere all'incenerimento del residuo. L'etere e l'alcol assoluto sono poi evaporati ed il residuo si incenerisce mescolandolo prima con del *nitrato di bario* e dosando poi nelle ceneri l'acido fosforico e le altre sostanze inorganiche che in piccola quantità saranno passate nel liquido etereo-alcoolico.

Nelle ceneri che si hanno dal vino, dalla birra o anche da materie animali può trovarsi dell'*acido metafosforico:* HPO^3 che bisogna prima trasformare in acido ortofosforico; perciò si prende una parte della cenere, si calcina con carbonato sodico e nitro e poi si riprende il prodotto fuso e si dosa l'acido ortofosforico, formatosi nel modo seguente:

$$HPO^3 + Na^2CO^3 = Na^2HPO^4 + CO^2.$$

Fig. 155. — Fornello a muffola di Aubin.

La presenza nella cenere di un fosfato bibasico o tribasico può dipendere dal modo con cui è preparata la cenere. Erdmann ha dimostrato che i fosfati acidi dei metalli alcalini scaldati al rosso con del carbone si trasformano in sali neutri e una parte dell'acido fosforico si volatilizza allo stato di fosforo. Strecker ha dimostrato che scaldando al rosso un fosfato tribasico con un grande eccesso di zucchero si forma un carbonato e del pirofosfato alcalino. Inoltre, un pirofosfato calcinato con un carbonato in eccesso si trasforma in fosfato tribasico.

I *metodi che possono servire per ottenere le ceneri* sono i seguenti:

1) *Incenerazione in una muffola o in un crogiuolo*. — A seconda della quantità di sostanza si potrà incenerire la sostanza entro una cassula scaldata in un fornello a muffola oppure in un crogiuolo di porcellana o di platino a fuoco diretto.

Bisogna che la sostanza sia prima ben disseccata e poi pesata. In principio bisogna scaldare lenta-

Fig. 156. — Apparecchio di Schlœsing per dosare le materie minerali.

mente. Quando non si sviluppano più gas combustibili si innalza un poco la temperatura, ma mai al di là del rosso scuro riconoscibile alla luce del giorno. Il fornello a muffola di Wiessneg o quello molto simile di Aubin rappresentato dalla figura 155 può servire benissimo. Come si vede sono due muffole sovrapposte e con ciò si ha economia di combustibile; la muffola superiore utilizza il calore perduto e si scalda meno, in essa si può cominciare la carbonizzazione, e nella seconda, quella in basso, portata al rosso vivo, si termina la incenerazione e si hanno ceneri bianche.

A questa temperatura, insufficiente per fondere il cloruro di sodio o il pirofosfato di sodio, il carbone brucia producendo una debole incandescenza e 12 ore bastano per avere una quantità di cenere sufficiente per l'analisi (Fresenius). Le sostanze che si rigonfiano molto o per altra causa non possono esser messe subito nella muffola: si carbonizzano prima al rosso debole in un crogiuolo aperto, in platino o in argilla d'Assia, poi si brucia la massa carbonizzata nella muffola. Bisogna evitare di rimescolare la sostanza durante l'incenerazione.

Terminata la calcinazione bisogna trasformare di nuovo in carbonati le terre alcaline caustiche che possono essersi formate per perdita di anidride carbonica aggiungendo alla cenere un poco di soluzione concentrata di carbonato di ammonio, poi evaporando con cautela e calcinando un poco al rosso scuro.

2) *Calcinazione in cassula, all'aria ed in corrente d'aria.* — In una cassula di platino, prima stata arroventata poi tarata, si pesa un poco di sostanza da incenerire, poi si scalda adagio in modo da produrre il carbone, quando non si sviluppano quasi più prodotti volatili, si lascia raffreddare e sulla cassula si tiene sospeso mediante un sostegno un tubo di vetro (un buon tubo per lampada a gas o a petrolio) che sia al basso un poco meno largo della cassula e che penetri nella cassula per circa un mezzo centimetro e adagio adagio si ricomincia a scaldare portando la temperatura al rosso scuro. La corrente di aria calda che così si produce facilita l'ossidazione del carbone (Schulze). È questo in generale un buon processo.

3) *Calcinazione in corrente di anidride carbonica prima e in corrente di ossigeno dopo, secondo Schloesing.* — In una navicella di platino, o in più navicelle se occorre fare più analisi, si mette la sostanza e si introduce in un tubo di porcellana (o di buon vetro di Boemia) scaldato in un fornello a gas, disposto come nella figura 156; nella parte posteriore si mette un tampone di amianto, poi si chiude il tubo con tappo in comunicazione con un apparecchio ad acido carbonico, e nella parte anteriore si mette un tubo a tre bolle di Will. Riempito l'apparecchio di gas CO^2, privato di ogni traccia di HCl, passando sul marmo o sul bicarbonato di sodio, e disseccato, si scalda il tubo moderatamente, senza arrivare al rosso scuro, e si continua a far passare CO^2 a bolle. Quando cessano di formarsi prodotti catramosi, e ciò si vede dalla natura dei prodotti che escono dal tubo di Will, si leva il CO^2 e si comincia a far passare una corrente di gas ossigeno, come nell'analisi elementare; senza però innalzare la temperatura. Quando un fuscellino si accende all'estremo del tubo Will e Warrentrapp è indizio che la combustione è compiuta e si lascia raffreddare in corrente lenta di ossigeno. Le ceneri si pesano nella navicella stessa chiusa entro un tubo di vetro.

4) *Metodi varî per facilitare l'ossidazione.* — H. Rose propose per le sostanze difficili da incenerire di disseccarle bene a 100°, poi carbonizzare al rosso scuro, triturare il carbone e mescolarlo con 20-30 $^0/_0$ di spugna di platino e proiettare la mescolanza per piccole porzioni in una cassula di platino scaldata (1). Strecker propose d'incenerire le

(1) H. Rose, *Traité d'Analyse chim. quantitative.*

sostanze animali con barite (1). Slater (2) propose di scaldare al rosso la sostanza mescolata con del biossido di bario secco e in polvere fina. Grœger e Müller proposero l'aggiunta di sesquiossido di ferro e Béchamp di aggiungere del nitrato di bismuto per bruciare le materie animali difficilmente combustibili.

Ad ogni modo, se non vi sono ragioni speciali in contrario, è sempre meglio fare l'incenerazione senza aggiunta di sostanze estranee.

Quando si abbia da analizzare una sostanza ricca di acido fosforico sotto forma di lecitina quale la materia cerebrale bisogna aggiungere del carbonato sodico per impedire la riduzione dell'acido fosforico; nel qual caso dell'aggiunta di carbonato di sodio bisogna avvertire che colle materie azotate si può produrre un poco di cianuro alcalino. Se poi nella materia da esaminare si vuol dosare il sodio naturalmente non potremo più aggiungere il carbonato sodico, ma bisogna fare l'incenerazione colla barite (Strecker), col sottonitrato di bismuto (Béchamp), ecc.

ANALISI QUALITATIVA DELLE CENERI. — Per l'analisi qualitativa delle ceneri si impiega in fondo il metodo generale di analisi minerale, ma essendochè il numero degli elementi o composti da ricercarsi è limitato, così il metodo è molto semplificato. Noi non possiamo fare di meglio che riprodurre il metodo seguito dall'Hoppe-Seyler nel suo *Traité d'analyse chimique appliquée à la Physiologie*, ecc. o rimandare alle nostre **Nozioni di Analisi chimica**.

Ricerca delle sostanze solubili nell'acqua. — Si comincia coll'esaurire le ceneri coll'acqua ed esaminare la reazione del liquido alla carta di tornasole. Questa reazione è quasi sempre alcalina e proviene sia dai carbonati, sia dai fosfati alcalini.

I carbonati vengono rivelati dall'effervescenza prodotta dall'aggiunta di qualche goccia d'acido cloridrico al liquido o meglio ancora al residuo della evaporazione. I fosfati alcalini non hanno questo carattere; si determina la natura di questi sali operando come si dirà più innanzi (3°).

Le acque di lavaggio delle ceneri possono inoltre contenere solfati e cloruri alcalini e anche solfato di calcio. Per caratterizzare questi diversi composti sono necessari i saggi seguenti:

1° Aggiungere ad una piccola quantità di liquido del cloruro di bario e acidificare con acido cloridrico. Se si forma un precipitato finemente polverulento ed insolubile nell'acqua acidulata con acido cloridrico, il liquido primitivo conteneva solfati.

2° Un'altra parte del liquido è trattata con nitrato d'argento; la produzione d'un precipitato bianco, solubile nell'ammoniaca ed insolubile nell'acido nitrico, indica la presenza di *cloruri* nel liquido analizzato.

Quando la materia è ricca in alcali, o quando si dovette aggiungervi primitivamente del carbonato di sodio, il prodotto dell'incenerazione può contenere cianuro alcalino. Per riconoscerlo si aggiunge soda caustica poi un poco d'una soluzione di solfato ferroso-ferrico, ad una parte del liquido. Si agita il miscuglio, poi si soprasatura con acido cloridrico. Se il liquido conteneva del cianuro si ottiene un precipitato azzurro di bleu di Prussia.

Trattandosi di constatare la presenza dell'acido cloridrico in un liquido contenente cianuro, bisogna anzitutto saturare la soluzione con acido nitrico, scaldare fino a ebullizione e non aggiungere il nitrato d'argento che all'ultimo.

3° Si aggiunge cloruro ammonico e ammoniaca ad un'altra porzione del liquido, si agita e si versa nella miscela, goccia a goccia, una soluzione di solfato di magnesio. Se si forma un precipitato sia immediatamente, sia dopo un certo tempo, si ha la prova della presenza di *fosfati*. Si può controllare questo saggio per mezzo del reattivo molibdico che dà luogo ad un precipitato giallo. Questo reattivo è assai sensibile e permette di svelare la presenza di fosfati solubili nei casi in cui l'altro non indica traccie.

4° L'ammoniaca e l'ossalato ammonico servono a svelare in un'altra parte del liquido la presenza del *calcio* che non può trovarsi in esso se non in piccole quantità, sopratutto nel caso in cui i primi saggi abbiano rivelato la presenza di fosfati e di carbonati e che la soluzione non abbia reazione acida.

5° Concentrando un'altra porzione di liquido, aggiungendo alcol, acido cloridrico e cloruro di platino, si può verificare se esso contiene dei *sali di potassio*; in questo caso, si forma un precipitato cristallino giallo.

6° Il resto del liquido è evaporato quasi a secchezza; vi si immerge un filo di platino che si porta poi nella parte più calda della fiamma d'una lampada Bunsen. Se la fiamma si colora in giallo vivo si ha la prova della presenza di *sodio*.

Il residuo finale può servire a determinare le traccie di *litina* per mezzo dell'analisi spettrale e a verificare i saggi preliminari relativi alla presenza della potassa. Per svelare le traccie di calce bisogna trattare il prodotto d'evaporazione di (6°) con un poco di acido cloridrico, evaporare, poi sottomettere ugualmente il residuo allo spettroscopio.

Quando non si dispone che di una piccola quantità di ceneri per determinare la natura di tutti i principî minerali, si possono utilizzare i liquidi che servirono alla ricerca dell'acido carbonico e riunirli a quelli che sono destinati alla ricerca dei solfati, dei fosfati e della soda. Per ricercare la *silice* si tratta l'estratto

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 73, pag. 366.

(2) *Chem. Gaz.*, 1855, pag. 53.

acquoso del carbone con acido cloridrico, si evapora a secchezza e si riprende il residuo con un poco di acido. La parte insolubile del residuo è dovuta all'acido silicico.

Ricerca delle parti insolubili nell'acqua. — Si tratta con acido cloridrico la parte delle ceneri insolubili nell'acqua. Se resta una certa quantità d'ossido di ferro insolubile, si aggiunge un eccesso d'acido cloridrico concentrato, si scalda a bagno-maria e si filtra per eliminare qualche particella di carbone. Al momento di cominciare questo trattamento, si produce generalmente una viva effervescenza dovuta allo sviluppo dell'acido carbonico; non bisogna tralasciare di esaminare nello stesso tempo se si sviluppa o no idrogeno solforato.

Quando si opera su grandi quantità di ceneri e che l'incenerazione è stata fatta in vasi di platino, si deve anche ricercare la silice. Perciò bisogna evaporare il liquido filtrato a bagno maria a secchezza, scaldare il residuo leggermente a fuoco nudo finchè ogni odore cloridrico sia sparito, riprenderlo con acido cloridrico diluito a caldo: l'acido silicico resta insolubile dopo queste operazioni. Si può separarlo mediante il filtro e sciogierlo poi dopo fusione con carbonato di sodio o riconoscerlo al perla del sal di fosforo.

Si aggiunge un eccesso d'ammoniaca al liquido chiaro filtrato, si lascia riposare per un certo tempo in un vaso chiuso e si filtra avendo cura di coprire l'imbuto e il vaso in cui passa il liquido filtrato. Si precipita nel filtrato la calce (1) per mezzo dell'ossalato di ammonio e dopo aver separato il precipitato si aggiunge al liquido del fosfato di sodio per avere il precipitato magnesico.

Il precipitato ottenuto coll'ammoniaca nella soluzione cloridrica può contenere i fosfati di ferro, calcio e magnesio e può essere rosso o bianco. Nel primo caso contiene una quantità d'ossido di ferro più grande di quella che satura l'acido fosforico contenuto nel liquido; nel secondo non vi ha eccesso di ferro. Se il precipitato è bianco o giallo si seguono le indicazioni di (1°); se è rosso, si opera secondo (2°).

1° Il precipitato bianco ottenuto coll'ammoniaca è trattato con acido acetico a caldo; se ve ne resta una parte sotto forma di fiocchi giallastri, è indizio del *fosfato di ferro*. Per verificarlo, si raccoglie il precipitato su filtro, si scioglie nell'acido cloridrico diluito e si tratta il liquido con cianuro giallo.

Il liquido filtrato, dopo separazione del fosfato di ferro, è trattato con ossalato di ammonio per caratterizzare la *calce*. Tutta la calce si precipita. Si aggiunge al liquido filtrato dell'ammoniaca e si lascia riposare. Il *magnesio*, se esiste nel liquido, si precipita dopo un certo tempo sotto forma di precipitato cristallino di fosfato ammonico-magnesico.

I precipitati calcico e magnesico ottenuti in queste circostanze sono a dir vero fosfati di calcio e di magnesio esistenti come tali nelle ceneri. Infatti, altri sali ad acido inorganico di queste basi non precipitano coll'ammoniaca in presenza di cloruro di ammonio. Si può precipitare poi l'acido fosforico che era combinato alla calce trattando la soluzione da cui fu separato il poco fosfato ammonico-magnesico con solfato di magnesio.

2° Se il precipitato ammoniacale è rossastro e contiene quindi molto ossido di ferro, si tratta con acido acetico in una capsula, finchè una parte del precipitato cominci a sciogliersi e si scalda all'ebollizione per qualche minuto fino a *decolorazione completa* del liquido. Il precipitato contiene allora la totalità dell'acido fosforico e del ferro (*fosfato di ferro*). Si getta su filtro e si aggiunge al filtrato dell'ammoniaca in leggero eccesso come pure solfuro ammonico per la ricerca del *manganese*. Se si forma un precipitato lo si lascia riposare per qualche tempo in vaso coperto, finchè prenda aspetto fioccoso. Lo si filtra allora e si cerca nel liquido la calce e la magnesia, precipitando la prima per mezzo dell'ossalato ammonico e la seconda col fosfato di sodio. Si ridiscioglie poi nell'acido cloridrico il precipitato del solfuro *manganoso;* si aggiunge al liquido un po' di nitro e un leggero eccesso di carbonato di sodio; si evapora a secchezza e si fa fondere su lama di platino. Se si forma una colorazione verde, essa è dovuta alla presenza del manganese.

Per separare il ferro dall'acido fosforico nel precipitato di fosfato di ferro ottenuto come fu detto più sopra, si scioglie questo precipitato nell'acido cloridrico diluito, si aggiunge un poco d'acido tartarico, poi dell'ammoniaca e del solfuro ammonico fino a leggera colorazione gialla e si scalda dolcemente. Tutto il ferro è precipitato allo stato di *solfuro*, quando si abbia avuto cura di mantenere la miscela precedente ad una dolce temperatura in modo che il liquido, dapprima verde, sia divenuto giallo pallido. Si getta il solfuro di ferro su un filtro lavato e si lava il precipitato con un poco di solfuro ammonico diluito per impedire l'azione dell'aria.

L'*acido fosforico*, si trova nel liquido filtrato. Si evapora il liquido fino a piccolo volume; si separa per filtrazione una piccola quantità di solfo proveniente dalla decomposizione del solfuro ammonico e

(1) Se il liquido è azzurrastro, contiene traccie di rame; in questo caso bisogna eliminare il metallo mediante una corrente d'idrogeno solforato, filtrare, sciogliere il solfuro di rame in un poco d'acido nitrico e fare un nuovo saggio. Il liquido filtrato dopo separazione del solfuro di rame è trattato con ammoniaca, poi esaminato secondo le prescrizioni date più sopra.

si precipita finalmente l'acido fosforico con la miscela magnesiaca.

Quando si sospetta la presenza probabile del rame nella cenere, si neutralizza, quasi, l'eccesso d'acido cloridrico coll'ammoniaca, si fa passare una corrente d'idrogeno solforato nel liquido, si separa il solfuro nero per esaminarlo poi.

ANALISI QUANTITATIVA DELLE CENERI. — Non possiamo qui descrivere i vari metodi di dosamento dei principali componenti le ceneri quali il *potassio, sodio, calcio, cloro, acido solforico, acido fosforico, ferro;* la migliore guida in ciò è il Fresenius, *Traité d'Analyse chimique quantitative*, ed anche l'Hoppe-Seyler in *loc. cit.*, e Bunge in *Zeits. für physiol. Chem.*, vol. XIII.

Ci limiteremo a pochi cenni riguardanti il ferro e l'acido fosforico per la loro grande importanza.

Dosamento del ferro nelle ceneri. Si può dosare il ferro che trovasi nelle ceneri in diversi modi.

Sotto forma di fosfato. Se la cenere insieme a fosfato di ferro contiene anche dei fosfati terrosi allora aggiungendo dell'ammoniaca alla soluzione cloridrica si ha un precipitato biancastro. In questo caso bisogna trattare il precipitato con acido acetico che scioglie i fosfati ferrosi e si raccoglie su un filtrino il fosfato ferrico: $FePO^4$ che si lava, si secca e si calcina; dal suo peso si deduce quello del sesquiossido o del ferro metallico, 100 p. di $FePO^4$ corrispondono a 52,98 di Fe^2O^3 e a 37,09 di Fe.

Dosamento allo stato di ossido ferrico. Per dosare il ferro allo stato di ossido bisogna sciogliere la cenere in acido cloridrico, filtrare in piccolo matraccio, neutralizzare il liquido con ammoniaca, aggiungere del cloruro ammonico, poi del solfuro di ammonio in eccesso e riempire il vaso con acqua, chiudere e lasciare a sè. Si filtra quanto più rapidamente è possibile; si raccoglie il solfuro su un piccolo filtro e si lava, poi il solfuro umido col filtro si mette in un piccolo becker con un poco d'acqua ed acido cloridrico sino a soluzione completa del solfuro; si scalda sino a che non sentesi più odore di solfidrico poi si filtra e si lava bene con acido cloridrico diluito e si fa bollire il liquido con un poco di acido nitrico per sopraossidare il ferro che si precipita con un lieve eccesso di ammoniaca, scaldando; raccolto il precipitato di idrato ferrico su filtro si lava bene, si dissecca e si calcina. Si pesa il sesquiossido: Fe^2O^3.

Se non sono presenti dei fosfati si può senz'altro sciogliere il residuo contenente il ferro nell'acido cloridrico, sopraossidare con acido nitrico, precipitare con ammoniaca ed operare come fu detto.

Se la cenere fu calcinata a lungo il sesquiossido di ferro non si scioglie più facilmente nell'acido cloridrico bisogna allora fondere la sostanza con bisolfato di potassio e poi ridisciogliere in acqua, oppure scaldare la cenere con una soluzione fatta con 8 p. di acido solforico concentrato e 3 p. di acqua.

Dosamento col permanganato potassico. Se la cenere contiene dei fosfati, invece di dosare il ferro in forma di ossido come fu detto, è meglio dosarlo volumetricamente col permanganato potassico. È utile il dosamento col permanganato specialmente quando si debbono dosare delle piccole quantità di ferro ed è questo il caso che s'incontra nell'analisi di prodotti animali.

Bisogna che il ferro che si trova nella cenere sia ridotto allo stato di sale ferroso e meglio allo stato di solfato ferroso sul quale si fa agire una soluzione titolata di permanganato potassico il quale viene ridotto e trasforma il sale ferroso in sale ferrico, secondo l'equazione:

$$10FeSO^4 + 2MnKO^4 + 9H^2SO^4 =$$
$$= 5Fe^2(SO^4)^3 + 2MnSO^4 + 2KHSO^4 + 8H^2O.$$

Come si vede, mol. 2 di $KMnO^4$ corrispondono a 10 atomi di ferro, e quindi se una soluzione di permanganato contiene 3,1616 per litro di $KMnO^4$ corrisponderà a 5,60, cioè 1 cm^3 corrisponderà a 0,0056 di ferro. Dovendo dosare delle piccole quantità di ferro è meglio che la soluzione di permanganato sia più diluita: 0,31616 in cm^3 1000, così 1 cm^3 corrisponde a 0,00056 di ferro.

La soluzione di permanganato potassico deve essere titolata mediante una soluzione contenente una quantità nota di sale ferroso avuto da ferro metallico purissimo (filo di ferro da clavicembalo) oppure mediante soluzione di una quantità nota di solfato ferroso-ammonico (Mohr) oppure coll'acido ossalico. Il solfato ferroso-ammonico può aversi purissimo e con questo può prepararsi facilmente una soluzione titolata.

Si tratta la cenere da esaminare con acqua e acido solforico diluito, si scalda aggiungendovi un qualche pezzettino di zinco purissimo per ridurre il sale ferrico in sale ferroso oppure si aggiungono alcuni cm^3 di una soluzione s: tura di solfito sodico e alcuni cm^3 di acido solforico diluito e si fa bollire il liquido acido sino a che dalla soluzione non si sviluppa più nulla che scolori una goccia di permanganato. Si diluisce con acqua sino ad un volume determinato, poi si titola col permanganato aggiungendone sino a che il liquido sia colorato in rosa debole. Meglio operare in corrente di anidride carbonica (1).

Dal numero di cm^3 di soluzione di permanganato impiegato si calcola la quantità di ferro.

Secondo Reichard per cogliere bene il momento

(1) Sulla eliminazione del ferro e il dosamento col permanganato si vegga il lavoro di Ivo Novi in *Annali di Chim. e di Farmacol.*, 1890, XI, pag. 3.

eazione è terminata è meglio operare in li acido fosforico, perchè si forma del fo- :o.

nto colorimetrico mediante il solfocianato Quando si tratta di determinare piccole i ferro si propone oggi da molti di trasfor- ·ro in sale ferrico e dosare questo mediante one di solfocianato colla quale si colora in nfrontando l'intensità di colore con solu- te di solfato ferrico o cloruro ferrico.

Morhat hanno però criticato molto questo erchè la colorazione rossa non è necessa- proporzionale alla quantità di ferro nella La equazione:

$$^{3} + 3KS.CN = Fe(SCN)^3 + 3KCl$$

ponde esattamente al *maximum* di colora- e che il massimo della colorazione si abbia formato il sale doppio:

$$Fe(SCN)^3 + 9KS.CN$$

qua si dissocia nel sale doppio:

$$(SCN)^3 + 3KS.CN \text{ e in } 6KPCN.$$

poi le esperienze di Magnanini la colora- a può essere aumentata sia per aggiunta nato alcalino, sia per aggiunta del sale fer- mmette uno stato di equilibrio che sarebbe:

$$Cl^3 + 3KSCN \rightleftarrows Fe(SCN)^3 + 3KCl.$$

Riban, il solfocianato potassico non può nmeno per un dosamento approssimativo

Lapicque (1) l'intensità della colorazione al sale ferrico, dopo distruzione della ma- nica, è proporzionale alla quantità di ferro soluzioni, sotto lo stesso volume, conten- ssa quantità di solfocianato alcalino.

esto metodo Lapicque ha dosato piccole i ferro contenuto nell'organismo, nell'u- In *Urina* diremo dell'influenza dei fosfati dosamento.

enza dei cloruri alcalini, dei cloruri alca- i e dei nitrati alcalino-terrosi ostacola zione.

1896) dosa il ferro nel sangue mediante colorimetrico col solfocianato. Egli ado- iccola pipetta del contenuto di mm³ 50. questo sangue, si calcina moderatamente iuolo aggiungendo a più riprese alcune cido nitrico fumante. Le ceneri ottenute con un poco di bisolfato potassico, poi si riprendono con alcune goccie di acqua, si trasforma in solfocianato e si dosa colorimetricamente.

Jolles ha fatto delle esperienze di confronto determinando il ferro nel sangue col metodo del solfato acido di potassio e titolazione col permanganato potassico ed il metodo col nitrosoβnaftolo ed ha avuto risultati concordanti. Bastano 2-3 gr. di sangue che si calcina in un crogiuolo di platino poi procede come per fare il medesimo dosamento del ferro nell'urina (2).

Determinazione per via colorimetrica col ferrocianuro di potassio. Si può seguire il processo che è descritto in *Acque potabili* nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 154.

Dosamento dell'acido fosforico. — Se si deve dosare l'acido fosforico in ceneri solubili nell'acqua o nella parte solubile nell'acqua si misura una determinata quantità di soluzione e mediante il cloruro di ammonio, ammoniaca e solfato di magnesio si precipita l'acido fosforico allo stato di fosfato ammonico-magnesico che si raccoglie, si lava, si essica, poi si calcina per trasformarlo in pirofosfato: $Mg^2P^2O^7$, che si pesa.

L'acido fosforico che si trova nelle ceneri allo stato di fosfato insolubile nell'acqua (fosfato di calcio, magnesio o ferro) può essere anch'esso dosato allo stato di pirofosfato; si scioglie la cenere nell'acido nitrico, si precipita con il reattivo molibdico, poi si trasforma il fosfomolibdato di ammonio precipitato in fosfato ammonico-magnesico operando nel modo seguente:

Si tratta la cenere, pesata, con acido nitrico concentrato (1,40) e ripetutamente si riduce a secco per rendere insolubile la silice (se ve ne fosse), e decomporre i cloruri, sostanze tutte che disturberebbero poi la precipitazione dell'acido fosforico. Il residuo dell'evaporazione con acido nitrico si tratta con acido nitrico diluito (1,15), si filtra e si lava il filtro ripetutamente con poco acido nitrico diluito. Il filtrato trattasi con cm³ 50-60 di reattivo molibdico (3) (questo deve essere in grande eccesso) e poi si aggiunge al liquido del nitrato di ammonio (circa 15-20 gr.), si agita il liquido con un bastoncino e si lascia 12-24 ore in luogo caldo ma non più di 40°. Si raccoglie il precipitato sopra un piccolo filtro e si lava con soluzione di nitrato di ammonio al 20 %, sino a che una goccia del filtrato evaporato su lamina di platino non lascia residuo dopo arroventamento; si lava infine il precipitato con acqua distillata (4).

Soc. chim. (3), t. VII, pag. 113.

atsh. für Chem., 1896, pag. 692.

attivo molibdico si prepara sciogliendo molibdato di ammonio in acqua distillata ere 1 litro e mescolando questa soluzione di acido nitrico del peso specifico 1,2.

(4) Alcuni raccolgono il precipitato di fosfomolibdato ammonico in un crogiuolo, lo scaldano e lo pesano; ammettono per questo fosfomolibdato la formola: $36MoO^3 + PO^4(NH^4)^3 + PO^4H(NH^4)^2$ e conterrebbe quindi 3,8 % di P^2O^5. — Non crediamo sia molto esatto questo procedimento, non avendo,

Il precipitato giallo si scioglie entro il filtro stesso nella più piccola quantità di ammoniaca, si lava il filtro con acqua ammoniacale, poi si tratta il liquido, a poco a poco, con acido cloridrico sino a che il precipitato giallo che ricompare sia di nuovo scomparso, benchè lentamente, poi si aggiunge la miscela magnesiaca (1) in quantità non troppo eccessiva; dopo un certo tempo si aggiunge un poco di ammoniaca. Si lascia il precipitato a sè per 12 ore senza scaldare, poi si raccoglie su filtro, si lava con acqua ammoniacale sino a che il filtrato acidulato con acido nitrico non intorbida più col nitrato d'argento; si asciuga il precipitato e si mette in un crogiuolo di platino col suo coperchio, si scalda per lungo tempo moderatamente, poi si porta la temperatura al rosso vivo. Il filtro, da cui era stato separato per quanto possibile quasi tutto il precipitato, si abbrucia a parte e poi si aggiungono le ceneri nel crogiuolo, si scalda ancora un poco e si pesa. Il pirofosfato di magnesio deve essere affatto bianco; se non lo fosse bisogna umettarlo con alcune goccie di acido nitrico, evaporare e di nuovo calcinare.

Se le ceneri contengono una parte dell'acido fosforico allo stato di fosfato di ferro si può prima dosare questo. Si tratta la soluzione cloridrica con ammoniaca sino a precipitato permanente poi si aggiunge dell'acetato di ammonio ed un eccesso di acido acetico sino a reazione nettamente acida. Si ha così un precipitato giallognolo di *fosfato ferrico* insolubile nell'acido acetico, che si raccoglie su filtro, si lava con soluzione di nitrato di ammonio, poi si scalda al rosso e si pesa il $FePO^4$. Se poi il liquido conteneva del manganese o dell'allumina allora è bene lavare il precipitato umido, ridiscioglierlo nella minore quantità possibile di HCl, aggiungere ammoniaca sino a precipitato permanente poi acetato di ammonio e poco acido acetico e dopo aver scaldato un poco, si filtra, si lava, si calcina e si pesa $FePO^4$ che così ottenuto sarà purissimo.

Dosamento dell'acido fosforico con soluzione titolata di acetato di uranio. — È un buon metodo per le ceneri che contengono poco ferro. Con questo metodo si può dosare l'acido fosforico direttamente nell'urina.

II.

ALBUMINOIDI O SOSTANZE ALBUMINOSE E LORO DERIVATI IMMEDIATI

Si dà il nome di *sostanze albuminoidi* o *albuminose* ad un gran numero di sostanze azotate, generalmente amorfe, le quali hanno per tipo l'albume o bianco dell'ovo. Si dicono anche *sostanze proteiche* perchè si trasformano facilmente; Mülder credeva che derivassero da una materia albuminoide comune a tutte, detta *proteina* (da πρωτεῖνος, sono il primo) (2).

Le sostanze albuminoidi si trovano nei vegetali e negli animali, ma è solamente nei vegetali che si formano dai loro costituenti elementari, mentre gli animali trasformano gli albuminoidi che prendono dai vegetali.

Gli albuminoidi nei vegetali esistono generalmente in minore quantità che non negli animali e di preferenza nei semi; invece negli animali abbondano in tutte le parti dell'organismo (muscoli, sangue, ecc.). Pochi liquidi dell'organismo sono in condizioni normali, privi o quasi di albuminoidi (urina, bile, ecc.).

STATO FISICO. — La maggior parte degli albuminoidi sono sostanze amorfe e queste sono le più comunemente conosciute quali l'albumina, fibrina, caseina, albumosi, globuline, ecc. Ve ne sono però anche delle cristallizzate, quali le *emoglobine;* molte materie albuminoidi cristallizzate furono trovate da Ritthausen nei semi oleosi della canapa, sesamo, ricino, zucche, ecc. L'aleurone, già conosciuto da lungo tempo, è un albuminoide cristallizzato. Anche l'albumina d'ovo si può avere cristallizzata.

Maschke dimostrò che i cristalli delle materie albuminoidi scoperti da Hartig nel 1885 possono essere riprodotti artificialmente. Grübler ottenne in ottaedri regolari la materia albuminoide dei semi di zucca, che fu poi ottenuta da Ritthausen.

Eccetto le emoglobine, la maggior parte delle altre materie albuminoidi cristallizzate si trovano nel regno vegetale.

Gli albuminoidi sono incolori, trasparenti oppure bianchi, come l'albume d'ovo coagulato; le emoglobine hanno color rosso.

---

a quanto pare, il fosfomolidato sempre la stessa composizione (V. anche **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 65). Secondo Gladding (1896) il fosfomolibdato secco a 105° avrebbe la composizione seguente:

$$24MoO^3.2(NH^4)^3PO^4 + \\ + 24MoO^3.2(NH^4)^2HPO^4 + 5H^2O.$$

(1) La *miscela magnesiaca* si prepara sciogliendo p. 1 di solfato di magnesio cristallizzato (o meglio di cloruro) e p. 1 di cloruro d'ammonio in p. 8 di acqua e p. 4 di ammoniaca; dopo lasciato in riposo il liquido alcuni giorni si filtra. Meglio secondo O. Lehmann prepararla con: gr. 50 di cloruro di magnesio e gr. 70 di cloruro di ammonio in cm³ 350 di ammoniaca al 10 %, poi cm³ 750 di acqua distillata. Dopo alcuni giorni si filtra.

(2) Il nome di *albuminoidi* o *sostanze albuminose* (*Eiweisstoffe* dei Tedeschi) è sostituito da molti oggi dal nome di *sostanze proteiche* o *proteiniche* e si riserva il nome di albuminoidi ad alcuni derivati delle vere sostanze albuminose o proteiniche. Noi preferiamo il vecchio nome di *albuminoidi*, cioè simili all'albumina.

bilità. — Riguardo la solubilità non si può e nulla di generale; alcuni sono solubili nel- (albumina, emoglobine, peptoni), altri inso- caseine, globuline); generalmente sono inso- ell'alcol specialmente se molto concentrato; no insolubili nell'etere e cloroformio.

e vedremo più innanzi gli albuminoidi es- olloidi non formano delle vere soluzioni.

ni albuminoidi insolubili nell'acqua si sciol- d esempio le globuline, nelle soluzioni di sali ilcalini od alcalino-terrosi e poi sono di nuovo tati dall'acqua.

ERE ROTATORIO. — Le sostanze albuminoidi tutte a sinistra la luce polarizzata cioè, sono *gire;* ad esempio l'albumina d'ovo:

$$[\alpha]_D = -33° \text{ a } -39°,$$

albumina — 55°, ecc.; si hanno però valori (1).

POSIZIONE CHIMICA. — Tutti gli albuminoidi gono carbonio, idrogeno, ossigeno ed azoto; i essi contengono solfo ed alcuni anche fo- erro o rame.

fficile ottenere gli albuminoidi allo stato di purezza e a ciò devesi specialmente la discor- nei dati analitici forniti dai diversi autori. ande difficoltà s'incontra nell'ottenerli privi erie minerali e quando si calcinano lasciano delle ceneri costituite principalmente dai fosfati di calcio e di magnesio con un poco d'ossido di ferro; ed è anzi probabile che questi sali minerali sieno combinati colla materia albuminoide ed invero anche dopo ripetute dialisi non si separano completamente; l'albumina d'ova, ed es., anche dopo prolungata dialisi, trattiene gr. 0,052-0,16 % di ceneri.

Gli estremi limiti di *maximum* e di *minimum* trovati nelle materie albuminoidi sono i seguenti:

C	45-54,5
H	6,3-7,3
N	13,3-25
O	20,8-28
S	0,3-5

I limiti entro i quali variano i diversi elementi nelle sostanze proteiche, più comuni, sono i seguenti:

	Sostanze proteiche delle piante	Sostanze proteiche degli animali
C	49,0-54,0 %	50,6-54,5 %
H	6,5- 7,3 »	6,5- 7,3 »
N	16,0-18,0 »	15,0-17,5 »
S	0,4- 1,8 »	0,8- 2,2 »
P	0,3- 0,6 »	0,42-0,85 »
O	(per differenza)	21,50-23,50 »
Fe	da 0,33 a 0,6 %.	

Le più comuni sostanze albuminoidi hanno la composizione riassunta nel Quadro seguente:

	C	H	N	S	O	P	Fe
umina dell'ovo . . .	52,25	6,90	15,25	1,93	23,67	—	—
» del siero . . .	52,25	6,65	15,88	2,27	22,95	—	—
globulina	52,71	7,01	15,85	1,11	23,32	—	—
ina	52,68	6,83	16,91	1,10	22,48	—	—
ina	52,96	7,05	15,65	0,72	22,78	0,85	—
eoalbumina	52,37	6,81	14,33	1,06	—	0,42	—
loide	53,6	7,0	15,00	24,4		—	—
ina	51,33	6,63	14,13	1,0	26,8	—	—
onefibrina	51,4	6,95	17,13	—	—	—	—
emoglobina	53,83	7,32	16,17	0,39	21,84	—	0,43
tina	49,78	6,64	16,43	4,25	22,90	—	—

analisi, più recenti, dànno risultati alquanto diversi, come ad esempio:

	C	H	N	S	P
mina	52,9-54,7	7,1-7,2	15,6-15,8	1,7-1,8	—
na	52,5-52,8	6,9-7,0	16,5-16,7	1,5-1,7	—
na	53,4-53,8	7,0-7,2	15,8-16,0	0,9-1,0	0,85
mina cristallizzata	53,28	7,26	15,0	1,09	—

nche il fatto che per ogni materia albumi- studiata si dà dai vari autori valori diversi ere rotatorio, rende assai probabile che quasi composti esaminati sino ad ora o non erano puri od erano miscele di albuminoidi isomeri. I composti puri in determinate condizioni di temperatura e di concentrazione hanno un potere rotatorio costante.

Riesce quindi difficilissima poter stabilire con sicurezza una formola e quando si hanno per le mani di queste sostanze nasce sempre il dubbio sulla loro purezza.

PESO MOLECOLARE. — La formola e il peso molecolare delle materie albuminoidi non sono ancora conosciuti. La prima formola dovuta a Lieberkühn (1848): $C^{72}H^{112}N^{18}O^{22}S = 1612$ non è più ammessa. I composti rameici analizzati da Harnack condurrebbero per l'albumina alla formola:

$$C^{204}H^{322}N^{52}O^{66}S^{2} = 4618.$$

Gli albuminoidi cristallizzati, quali le globuline della noce di Parà, e dei grani di zucca e i loro composti metallici conducono a formole ancora più elevate, come ad es.: $C^{292}H^{481}N^{90}O^{83}S^{2} = 6637$, che rappresenta i risultati delle analisi di Grübler per le globuline dei semi. Invece Panormof, analizzando i due cloridrati, i due bromidrati ed i solfati di *albumina d'ovo* pura, arrivò per questa alla formola meno complessa: $C^{239}H^{386}N^{58}SO^{78}$.

Ma risultati ancora più sorprendenti si hanno dalle analisi delle varie ossiemoglobine. Queste materie coloranti del sangue di vari animali contengono del ferro e per sdoppiamento cogli acidi o gli alcali si scindono in un albuminoide, specie di globulina, e in ematina. Ora, se si tien conto dell'analisi elementare e se si riferiscono i risultati a un atomo di ferro, si arriva ad esempio a questi risultati (1):

Ossiemoglobina del cavallo: $C^{712}H^{1130}N^{214}O^{245}FeS^{2}$
» del cane: $C^{758}H^{1203}N^{195}O^{218}FeS^{3}$

e se da queste due formole togliamo quella dell'*ematina* che molto probabilmente è $C^{32}H^{32}N^{4}O^{4}Fe$, si arriva per le materie albuminoidi contenute in queste due ossiemoglobine alle due formole seguenti:

I . . . $C^{680}H^{1098}N^{210}O^{241}S^{2} = 16218$
II . . . $C^{726}H^{1171}N^{191}O^{214}S^{3} = 16077.$

Altri autori dànno formole il cui peso molecolare varia da 5 a 6000 ma sono tutte queste formole così complicate e sono ancora così imperfetti i metodi per stabilirle che non si è affatto sicuri che rappresentino la vera grandezza molecolare di questi singolari composti. Ciò che si può dire si è che, appunto per la grandezza dell'edifizio molecolare, si spiega l'immenso numero di reazioni cui vanno soggetti gli albuminoidi entro gli organismi. Noi non possiamo ancora avere un'idea di quanto avvenga nelle diverse trasformazioni del protoplasma: tanto più che i primi prodotti di sdoppiamento sono già molto complessi (2). Le esperienze crioscopiche sui peptoni avrebbero dimostrato (3) che il peso molecolare dei peptoni è molto meno elevato di quello dei veri albuminoidi, ma pur sempre verso 400. I risultati avuti da Ciamician e Zanetti oscillano fra 317 e 344, ed in altre esperienze da 529 a 555. Sabaneyeff e Alexandroff (1891) applicando il metodo crioscopico alla determinazione del peso molecolare dell'albumina trovarono per questa in media 14276 (4).

Secondo Stohmann e Langhein l'albumina cristallizzata avrebbe la formola: $C^{720}H^{1134}N^{218}S^{5}O^{248}$ cioè $= 16954$. Siamo dunque ancora ben lontani dal conoscere, anche approssimativamente, il vero peso molecolare degli albuminoidi.

Le sostanze albuminoidi sono colloidi. Le materie albuminoidi non sono dializzabili, cioè apparten-

(1) Il primo esempio di una formola molto complessa degli albuminoidi ci è dato da Preyer il quale nel 1866 per l'emoglobina propose la formola:

$$C^{600}H^{960}N^{154}S^{3}FeO^{179}.$$

Hüfner dà all'ossiemoglobina del cane la formola:

$$C^{636}H^{1025}N^{164}S^{3}FeO^{181}.$$

(2) Se sono esatte le esperienze di alcuni, secondo le quali i peptoni per l'azione di agenti disidratanti ridanno le sostanze albuminose da cui derivano, è reso probabile che il loro peso molecolare sia molto più elevato di quanto risulterebbe dalle esperienze crioscopiche.

(3) Paal, *Berichte*, t. 25, pag. 1224 e Ciamician e Zanetti, *Annali di Chimica e di Farmacologia*, 1892, t. XVI, pag. 19.

(4) Questo metodo non vale per determinare il peso molecolare delle sostanze colloidi. L'abbassamento del punto di congelazione osservato dagli autori è lievissimo, il che indica o un peso molecolare elevatissimo della sostanza o che le sostanze esaminate non erano purissime, prive affatto di materie minerali. Le sostanze albuminose, come in genere i colloidi (amido, tannini, silice, ecc.) non formano coll'acqua delle vere soluzioni, ma piuttosto delle pseudo-soluzioni, o meglio, si rigonfiano, si espandono nel solvente. Le esperienze di Ostwald, di Brown e Morris, di Ekstrand, di Paternò, ecc., hanno dimostrato che i colloidi, e anche le soluzioni acquose di albumina e di gelatina, dànno anche in soluzioni molto concentrate degli abbassamenti straordinariamente piccoli del punto di congelazione (V. Garelli, *Pesi molecolari* in *Suppl. Ann. all'Enciclop. di Chim.*, 1894-95, pag. 378). Questi lievi abbassamenti possono essere attribuiti ad impurezze. Non abbiamo ancora dei mezzi per determinare il peso molecolare di molte sostanze amorfe o colloidi. Un corpo per sua natura amorfo molto probabilmente non può essere, secondo noi, che un corpo impuro, una miscela, o un corpo a peso molecolare elevatissimo. L'amido, le cellulose, gli albuminoidi (aleurone, ecc.), che sono chimicamente amorfi possono assumere l'aspetto di corpi organizzati; sono sostanze di cui non si conosce il peso molecolare e probabilmente sono miscele. Nel caso del latte e di altri liquidi animali l'abbassamento del punto di congelazione è dovuto alle sostanze cristalloidi che contengono e non ai colloidi.

quel gruppo di sostanze che come la silice Si(OH)^4, l'*idrato ferrico*, la *gelatina* o c., si dicono *colloidi;* cioè se si pone la loro e in un recipiente fatto con membrane ani- on pergamena vegetale, vale a dire, se si in un dializzatore, immerso nell'acqua pura, rie albuminoidi non attraversano le mem- non passano nell'acqua esterna, invece le cristalline quali il cloruro di sodio, leu- :., dette *cristalloidi*, passano facilmente. Se- nomenclatura di Graham si dicono *cristalloidi* nze dializzabili, cioè che passano attraverso rane, e *colloidi* quelle non dializzabili, cioè passano o assai difficilmente.

i fatti sono interessanti per lo studio delle e dei liquidi animali. Si può mediante la eparare gli albuminoidi dalle materie saline

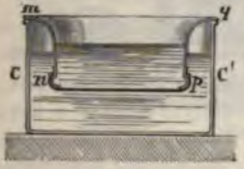


Fig. 157. — Dializzatore semplice.

e sostanze più o meno facilmente dializza- licono dializzatori gli apparecchi che servono scopo. Il più semplice è l'apparecchio rap- to dalla figura 157. Un vaso *mqnp* col fondo ituito da una membrana, immerso in un se- aso *cc'* contenente acqua distillata. Il corpo ile passa dal liquido interno all'acqua esterna. ili i dializzatori che permettono di rinnovare nuo l'acqua esterna, così si facilita il pas- ei cristalloidi.

lizzatore di Kühne (fig. 158) è costituito da ricurvo ad U, formato di carta pergamena, in un cilindro pieno d'acqua che può man- n corrente lenta e continua.

zzatore di Gautier. — A. Gautier dà questo una batteria di 4 imbuti assai allungati ubulati lateralmente, sostenuti in un banco e che tra loro comunicano dal basso all'alto e la tubulatura *t* (fig. 159). In questi im- ongono dei filtri fatti con carta pergamena numerose pieghe ed i cui bordi oltrepassano i ciascun imbuto. In questi filtri si pone il da dializzare (es.: soluzione albuminosa). e *p* si lascia sgocciolare dal vaso V l'acqua . Questa passa dall'alto al basso, da un im- altro ed all'esterno dei filtri, sgocciola in E ccoglie e trasporta continuamente i prodotti ili. L'albumina posta nell'interno degli im- nindi messa in contatto mediante una lar- a superficie a pieghe, continuamente con ua pura e rinnovata di continuo. La dialisi si fa rapidamente. Si può, se occorre, per dei pro- dotti ossidabili ricoprire gli imbuti dializzatori con una cassa o con un coperchio in legno e vetro CC e dializzare in una corrente di gas idrogeno o anidride carbonica prodotti, mediante un apparecchio Kipp, in A. Per evitare l'alterazione dei liquidi putresci- bili si aggiungono alcune goccie di acido cianidrico o un poco di timolo; è bene operare in una cantina, o quando la temperatura ambiente è bassa. Se si dializza dell'albumina salata o acidulata lievemente con acido cloridrico, dopo 5-6 giorni i liquidi esterni

Fig. 158. — Dializzatore di Kühne.

non dànno più intorbidamento col nitrato d'argento. Si ottiene così ad es. dell'albumina pura. Si può appli- care questo metodo alla siero-albumina del sangue.

Azione del calore. — Gli albuminoidi per l'azione del calore secco si decompongono sviluppando am- moniaca, acido solfidrico, ecc., e mandando odore di corno bruciato. Tra i prodotti della distillazione secca, oltre l'ammoniaca e carbonato di ammonio, si trova molta acqua e un olio alcalino, detto *Olio animale di Dippel*, il quale consta di una miscela molto complessa di basi, di nitrili, ecc.; i principali componenti sono la *piridina e suoi omologhi*, il *pir- rolo*, l'*acetonitrile*, l'*acido cianidrico*. Lasciano un residuo carbonioso molto voluminoso che brucia dif- ficilmente e che quasi sempre contiene materie minerali, essendochè è difficile avere materie albu- minoidi prive affatto di sostanze minerali.

Coagulazione. — Le sostanze albuminose, come in generale le colloidi, esistono in forma solubile

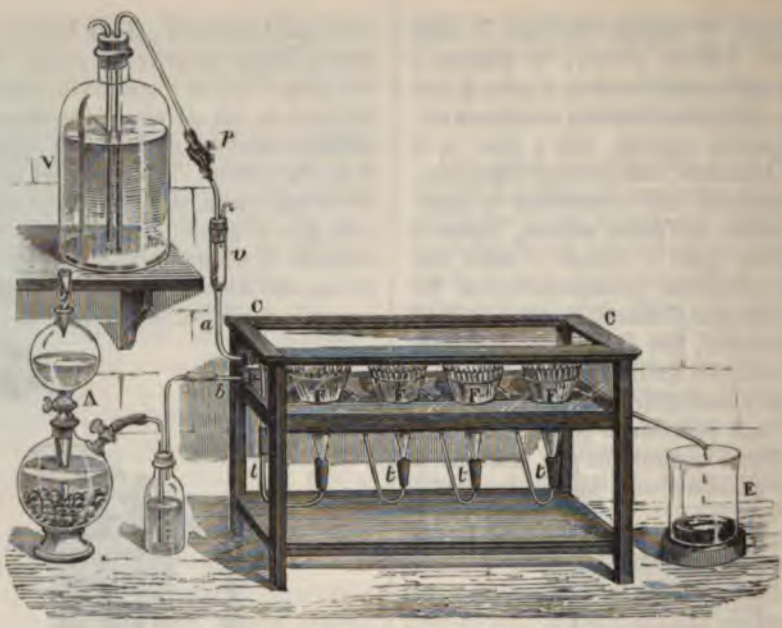


Fig. 159. — Apparecchio dializzatore di Gautier.

nell'acqua, e in forma insolubile o coagulata. Dallo stato di soluzione o di pseudosoluzione possono gli albuminoidi per l'azione del calore o di acidi passare allo stato di insolubilità, diventare gelatinose, o *pectose* (secondo Graham) in modo simile come la *silice idrata* e l'*albumina* colloidali possono raggrumarsi o gelatinificarsi; a questo fenomeno si dà il nome di *coagulazione*. La coagulazione delle soluzioni albuminose avviene a temperatura diversa secondo i vari albuminoidi. Gli albuminoidi così *coagulati* non si sciolgono più nell'acqua, cambiano di proprietà e forse anche di costituzione.

L'albuminoide coagulato ha probabilmente un peso molecolare superiore ancora quello dell'albuminoide solubile.

In quanto alla composizione pare che quella dell'albuminoide coagulato sia eguale a quella del corrispondente albuminoide solubile. Mentre è facile trasformare l'albuminoide solubile in coagulato non è sempre facile nè possibile ritrasformare il coagulato nel corrispondente solubile.

Tali sono l'*albumina*, la *fibrina* e la *caseina* coagulate. Anche l'alcol per azione prolungata può coagulare degli albuminoidi.

Gli albuminoidi coagulati possono essere trasformati in sostanze diverse dalle prime e suscettibili di coagularsi di nuovo; l'albumina d'ovo cotta, ad esempio, trattata convenientemente cogli acidi diluiti fornisce una soluzione di acidalbumina che può coagularsi.

Non si deve confondere la vera coagulazione, che è una vera trasformazione, colla precipitazione, ad esempio, con soluzioni saline, perchè in questo caso l'albuminoide può essere ridisciolto in tutto e può poi coagulare. In molti casi di precipitazione l'albuminoide non si altera.

Azione delle materie saline sugli albuminoidi. — Le soluzioni di molti sali alcalini o alcalino-terrosi hanno la proprietà di precipitare molti albuminoidi, specialmente globuline, mentre altre non precipitano; ad es., la sieroglobulina per saturazione delle sue soluzioni acquose con nitrato di sodio, carbonato di sodio o solfato di magnesio è completamente precipitata. Il cloruro di sodio non precipita totalmente la sieroglobulina. Il solfato di ammonio è ancora più energico: messo nel siero sanguigno nella proporzione di 23 % precipita totalmente le globuline; nella proporzione di 34 % comincia a precipitare le albumine e la precipitazione è completa a 47 %. Saturando il liquido col solfato di ammonio, si precipitano tutte le materie albuminoidi, eccetto i peptoni e la deutero-albumosa. Queste soluzioni saline però non agiscono come coagulanti veri, perchè l'albuminoide si riottiene con tutte le sue proprietà. La materia albuminoide è solamente precipitata. Si utilizza questa proprietà per separare fra loro alcuni albuminoidi.

Alcune sostanze albuminoidi insolubili nell'acqua si sciolgono nelle soluzioni saline diluite e sono precipitate dalle stesse soluzioni concentrate; ad esempio, la globulina è insolubile nell'acqua, si scioglie nell'acqua contenente 10 % di cloruro sodico, ma precipita di nuovo se si aggiunge una maggiore quantità di cloruro di sodio.

Alcune materie albuminoidi che non stanno sciolte nell'acqua che in causa della presenza di alcuni sali

uali il cloruro di sodio, si precipitano quando colla ialisi si tolgono questi sali.

Ma, secondo noi, è tutt'altro che sicuro questo iezzo di separazione per avere composti puri. Dal olo fatto che diluendo una soluzione precipita una ita sostanza, come ad esempio la *globulina*, non se e può dedurre che questa sostanza precipitata preestesse inalterata in soluzione. Vi sono molti corpi i uali in soluzione diluita si scompongono e lasciano recipitare una parte de' loro componenti; i fenoieni di idrolisi sono numerosissimi, le soluzioni di earato neutro di potassio, diluite, dànno dello steaito acido, le soluzioni diluite dei valerianati, caroati metallici, mettono in libertà l'acido e la base; cuni nitrati neutri dànno nitrati basici come ad sempio il nitrato di bismuto; diluendo molto la luzione del solfato cupro-ammonico:

$$CuSO^4.4NH^3+H^2O$$

precipita un solfato basico di rame e anche delidrato di rame (Sabbatani, 1897).

Anche la precipitazione degli albuminoidi con soızioni saline più o meno concentrate quali quelle el solfato di ammonio, deve lasciare qualche grave ubbio sulla purezza dell'albuminoide e sull'esistenza i quel dato albuminoide nella soluzione esaminata.

Anche coi metodi moderni di determinazione dei esi molecolari è impossibile conoscere il peso moecolare di queste sostanze e di separarle allo stato di urezza; ci manca, come disse V. Meyer, *un nuovo etodo che ci permetta di individualizzare i corpi.*

Azione degli acidi. — Le principali reazioni meiante le quali dagli albuminoidi si hanno prodotti imortanti sono reazioni *idrolitiche*, cioè di *idratazione* ciò mediante i fermenti, gli acidi e gli alcali diluiti.

L'azione degli acidi è diversa secondo che l'acido minerale od organico, diluito o concentrato, ecc. olte materie albuminoidi sciolte, per aggiunta di n acido minerale, *coagulano;* l'acido fosforico ordiırio però non produce coagulazione.

Quando si scalda un albuminoide con un acido inerale diluito, quale l'acido cloridrico o l'acido lforico, l'albuminoide si idrata più o meno e proıce varî prodotti di idratazione quali ad esempio peptoni. Oppure la decomposizione è più profonda si formano degli acidi amidati quali la leucina, tirosina e l'*acido aspartico*. Erlenmeyer e Schoeffer, cendo bollire le materie albuminoidi con dell'acido lforico diluito con una volta e mezzo il suo peso acqua, ottennero le quantità seguenti di *leucina* di *tirosina:*

	Leucina %	Tirosina %
Albumina di ovo . . .	10	1,0
Sintonina	18	1,0
Fibrina del sangue . .	14	0,8
Tessuto elastico . . .	36-45	0,25
Fibroina	25	5,0
Materia cornea . . .	10	3,6

Scaldando per lungo tempo gli albuminoidi a 100° con dell'acido cloridrico al 20 % e un poco di stagno si formano tre basi: la *lisatina:* $C^6H^{13}N^3O^2$, la *lisatinina:* $C^6H^{11}N^3O$ e l'*arginina:* $C^6H^{14}N^4O^2$ e dell'*acido glutamico;* sono basi queste molto importanti perchè, benchè in piccola quantità, sono molto diffuse nel regno vegetale e specialmente ne' semi. Queste tre basi quando si fanno bollire con acqua di barite si scompongono dando una grande quantità di urea. Questa è una prova che l'urea che si trova nell'organismo può provenire da idratazione degli albuminoidi senza che intervenga un processo di ossidazione.

Il composto della *lisatinina* col nitrato d'argento è $C^6H^{11}N^3O.HNO^3.AgNO^3 + H^2O$; cristallizza in lunghi aghi splendenti.

Per prolungata ebollizione con acido solforico diluito o meglio con acido cloridrico e cloruro stannoso la caseina si scompone completamente dando *leucina, tirosina, acido aspartico, acido glutamico*, acido diamido-acetico, acido diamido-caproico, acido α-fenilamido-propionico, lisatinina: $C^6H^{11}N^3O$ e ammoniaca.

Fra i prodotti dell'azione dell'acido cloridrico concentrato sugli albuminoidi, Cohn (1897) ha trovato una base piridica: C^5H^7NO, che si può considerare come una *diidrossipiridina.*

Gli acidi molto diluiti trasformano molti albuminoidi solubili (albumina, ecc.) o insolubili (globuline) in altre materie albuminoidi dette *sintonine* o *acidalbumine;* neutralizzando il liquido non si riottiene più l'albuminoide primitivo.

Azione degli alcali. — Gli alcali, potassa e soda, agiscono sopra molte materie albuminoidi; le materie albuminoidi insolubili nell'acqua possono sciogliersi negli alcali. Già la soda all'1 ‰ dopo 24 ore, a freddo, trasforma molte materie albuminoidi in altre sostanze albuminoidi la cui soluzione alcalina esattamente neutralizzata lascia precipitare il nuovo albuminoide; l'acido che produce la precipitazione può essere l'acido acetico o anche l'acido carbonico. Gli albuminoidi così ottenuti diconsi *alcalialbumine* o *sintonine d'alcali*. Già gli alcali al 3 % alterano più profondamente la molecola albuminoide e si sviluppa già dell'ammoniaca e il solfo in parte passa allo stato di solfuro. Acidulando il liquido si ha la così detta *proteina* di Mulder; sostanza mal definita che Mulder credeva fosse il radicale comune a tutte le materie albuminoidi e da ciò il nome anche di *sostanze proteiche.*

Scaldando gli albuminoidi con potassa o soda concentrate oppure allo stato di fusione, si scompongono profondamente; si sviluppa ammoniaca, si forma solfuro alcalino e distilla dell'anilina, del pirrolo e si producono inoltre della leucina, tirosina, dei valerianati, ossalati, dell'indolo, scatolo, fenolo, ecc.

Azione degli agenti ossidanti. — Maly (1885)

ossidando l'albumina col permanganato potassico ottenne un acido solforato: l'*acido ossiproteinsolforico*, il quale per maggiore ossidazione si trasforma in acido perossiproteico.

Per ossidazione profonda mediante perossido di manganese o bicromato potassico e acido solforico, più o meno diluito, Guckelberger ottenne gli acidi formico, acetico, propionico, butirrico, valerico, caproico e *benzoico*, insieme ad acido cianidrico e nitrili.

Secondo Béchamp e poi Ritter, ossidando le materie albuminoidi col permanganato potassico, si forma dell'*urea;* il che fu contraddetto da Loew, Tappeiner ed altri.

L'azione ossidante moderata dall'acqua di bromo sotto pressione e a 100°, fu studiata da Hlasiwetz e Habermann, i quali ottennero i prodotti seguenti:

Prodotti	Ovo-albumina	Albumina vegetale	Caseina	Legumina
Bromoformio	29,9	39,1	37,0	44,9
Acido bromacetico	22,0	16,9	21,1	26,2
» ossalico	12,0	18,5	11,2	12,5
» aspartico	23,8	23,1	9,3	14,5
Leucina	22,6	17,3	19,1	17,9
Bromanile	1,5	1,4	0,3	1,4

Coll'acqua regia Mühlhausen ha ottenuto prodotti di profonda scomposizione (cloroformio, cloropicrina, ecc.); col cloro e l'acqua si formano dei prodotti mal studiati (Mulder).

Calorico di combustione. — Dopo i grassi gli albuminoidi sono le sostanze dell'organismo che hanno un calorico di combustione più elevato.

Calorico di combustione dei principali albuminoidi e alimenti a base di albuminoidi.

	Calorie
Albumina dell'ovo	5690
Fibrina sangue	5532
Carne muscol. sgrass.	5731
Emoglob. del cavallo	5915
Caseina	5629
Vitellina	5784
Giallo d'ovo	8124
Fibrina vegetale	5836
Glutine grezzo	5995

Sostanze analoghe alle albuminoidi.

Osseina	5414
Condrina	5346
Colla di pesce	5242
Fibroina	5097
Lana	5567
Chitina	4655
Tunicina	4163

Derivati di scomposizione.

Urea	2530
Acido urico	2754
Acido ippurico	5659

Prodotti di decomposizione coi fermenti. — [N]umerosi sono i prodotti di decomposizione ch[e si] ottengono dagli albuminoidi per l'azione dell'acq[ua], degli alcali, degli acidi, degli agenti ossidanti, [dei] fermenti, ecc.

I principali prodotti di decomposizione degli al[bu]minoidi ottenuti sino ad ora possiamo distribuire [nel] quadro seguente (oltre l'acqua: H^2O):

Gas: *Anidride carbonica, ammoniaca, acido [sol]fidrico, idrogeno, azoto, idrogeno fosforato:* PH^3(

Composti della serie grassa: *Acidi gras[si]* Acetico, formico, propionico, butirrico, valerian[ico], caproico, stearico, ossalico, succinico, ecc.

Amido-acidi: glicocolla, leucina, alanina, ac[ido] aspartico, acido glutamico, acido δ amidovalerian[ico]

Mercaptani e alcoli: alcol etilico, metilmer[ca]ptano: $CH^3.SH$.

Sostanze basiche (ptomaine): Trimetilamina, m[e]tilamina, ecc.; putrescina o tetrametilendiamin[a] $(CH^2)^4(NH^2)^2$, cadaverina o pentametilendiamin[a] $(CH^2)^5(NH^2)^2$, ecc.

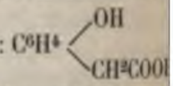
E qui dovremmo enumerare un gran numero [di] sostanze debolmente basiche, quali ad esempio xantina, adenina, guanina, ipoxantina, ecc.

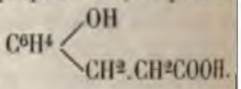
Composti aromatici od omociclici.

Fenoli: fenolo — cresoli.

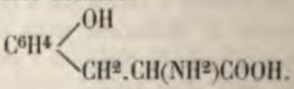
Acidi: acido fenilacetico: $C^6H^5CH^2COOH$

» fenilpropionico: $C^6H^5CH^2CH^2CO$[OH]

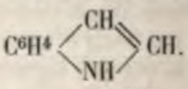
» ossifenilacetico: 

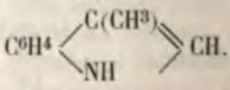
» ossifenilpropionico (idroparacum[a]rico): 

Amidoacidi: tirosina:

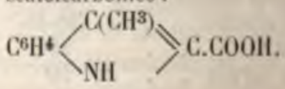


Composti aromatici eterociclici.

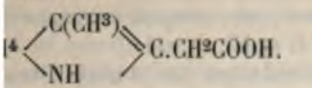
Indolo: 

Scatolo: 

Acido scatolcarbonico:



atolacetico:



piridina (?): C^5H^7NO.

e varie (diidrolutidina, parvolina, na, ecc.).

6) ha trovato fra i prodotti di decom- caseina con acido cloridrico, una base $^5H^7NO$, che sarebbe una *diidroossipi-* rima volta che si ottiene dagli albumi- anza a nucleo piridinico, con mezzi di e non eccessivamente energici. Ciò ha r la formazione di alcaloidi piridinici oidi in putrefazione.

putrefazione, prodotta da un gran nu- rsi batteri, i prodotti che si ottengono oidi sono numerosissimi, tanto più se generalmente si sono studiati i prodotti ione di miscele d'albuminoidi, quali la gue, il cervello, ecc.

essanti gli studi che si vanno facendo idi puri e con un solo batterio; per es. vo putrefatta collo *staphylococcus pyo-* ha fornito (gr. 800): fenolo, indolo, formico, acido acetico (gr. 2,5), acido . 0,6), acido butirrico (gr. 10,8), acidi ri (gr. 0,5), trimetilamina (gr. 3,5) oniaca, poi acido ossalico (gr. 2) e o (gr. 0,3) (Emmerling, 1896).

di frumento per putrefazione con il *ris* fornisce dopo 4 giorni un gas che ^{2} 46 %, H 38 % e N 16 %. Dopo 9 ine è scomparso, il liquido è alcalino, opo 14 giorni fornì per 600 gr. di glu- (gr. 0,65) e trimetilamina; betaina, acido butirrico normale (gr. 18), acido superiori.

facendo fermentare le gelatine con erobi ottenne varî gas fra cui H^2S e o fenilpropionico, glicocolla, leucina, , alcaloidi; e Kerry dall'albumina col lema maligno ottenne dei gas (CO^2, H^3 e H) un composto: $C^8H^{10}O^4$, della acidi scatolacetico e idroparacumarico, idi.

CARATTERISTICHE DEGLI ALBUMINOIDI. inoidi sono sostanze che hanno molte servono a distinguerli dagli altri corpi. ivi che precipitano gli albuminoidi e roducono delle colorazioni speciali.

ecipitanti. — La maggior parte delle inoidi dànno coll'*alcol* concentrato un anco.

Il *tannino* precipita bene gli albuminoidi, specialmente se il liquido è acidulato con acido acetico.

Molti sali metallici dei metalli pesanti, e in particolare il cloruro mercurico, il solfato di rame, il cloruro ferrico, l'acetato di piombo e il solfato di zinco precipitano le soluzioni degli albuminoidi formando un derivato metallico di questi.

Precipitano anche cogli acidi minerali concentrati e specialmente cogli acidi nitrico e metafosforico.

Precipitano bene gli acidi fosfomolibdico e fosfotunstico (1) come pure altri reattivi che servono per gli alcaloidi, quali il joduro doppio di potassio e di mercurio, il joduro di potassio e di bismuto, l'acido picrico, ecc.

Un buon precipitante degli albuminoidi è la soluzione di ferrocianuro di potassio in presenza di acido acetico.

Alcuni di questi reattivi sono molto sensibili, ad es. l'acido nitrico dà una reazione a $^1/_{20000}$, l'acido acetico e ferrocianuro svela l'albumina $^1/_{50000}$ e anche $^1/_{100000}$. Il tannino, l'acido fosfotunstico, l'acido fosfomolibdico e il joduro doppio di potassio e di mercurio hanno una sensibilità da $^1/_{100000}$ a $^1/_{200000}$.

Però si osservi che i soli reattivi precipitanti che agiscono su tutte le materie proteiche sono: il tannino, gli acidi fosfotunstico e fosfomolibdico ed i joduri di potassio e di mercurio o di potassio e di bismuto. Gli altri non precipitano con tutti gli albuminoidi.

Un buon reattivo precipitante è l'*acido tricloroacetico*: $CCl^3.COOH$ in soluzione al 2-3 %. In alcuni casi la precipitazione è affatto completa. Il latte, ad esempio, trattato con un eguale volume di soluzione al 10 % di acido tricloroacetico dà un filtrato completamente privo di albuminoidi. Nelle stesse condizioni non precipita completamente il bianco d'ovo.

Reattivi coloranti: 1) *Acido nitrico.* — Se si tratta una sostanza albuminoide con acido nitrico, già a freddo, e meglio a caldo, si ha colorazione gialla; se l'albuminoide è in soluzione, l'acido nitrico lo coagula e scaldando con un eccesso di acido nitrico il coagulo diventa giallo. Il prodotto giallo che così si forma fu detto acido *xantoproteico*. Anche il liquido rimane colorato in giallo. Alcalinizzando il liquido con ammoniaca o potassa la colorazione gialla passa al ranciato.

(1) La soluzione acida di fosfotunstato di sodio si prepara con:

Tunstato di sodio	gr. 20
Acqua	» 100
Acido fosforico glaciale	» 50

Anche le soluzioni molto diluite di albuminoidi precipitano con questo reattivo.

2) *Reattivo di Millon.* — Trattando una sostanza albuminoide con il reattivo di Millon (1) prima coagula, poi scaldando si colora in roseo, fior di pesco; questa reazione è dovuta al nucleo aromatico o ai nuclei aromatici contenuti nella molecola albuminoide. Questa reazione è data dall'ossidrile fenolico e si ha infatti anche col fenolo, tirosina, acido salicilico, ecc.

3) *Reazione del biuret* o *di F. Rose* (2). — Una soluzione albuminoide trattata con solfato di rame dà un precipitato azzurrognolo che coll'aggiunta di potassa caustica in lieve eccesso si scioglie dando un liquido violaceo-azzurro. È denominata reazione del *biuret* perchè una reazione simile è data dal biuret e si ammette perciò che la molecola albuminoide contenga i gruppi $CONH^2$ contenuti nel biuret.

4) *Reattivo di Adamkiewicz.* — Una piccola quantità di sostanza proteica trattata con una soluzione di vol. 1 di acido solforico e vol. 2 di acido acetico glaciale, si colora in rosso violetto già a temperatura ordinaria adagio adagio, e più rapidamente scaldando. Le materie collagene non si colorano.

5) *Reazione dello solfo.* — Si può dimostrare il solfo nelle materie albuminoidi solforate nel modo seguente: si scaldi quasi all'ebollizione un poco di albuminoide con soluzione di potassa o soda caustica, si diluisca e si aggiunga un poco di acetato di piombo; si avrà imbrunimento e anche un precipitato nero. Se il liquido proveniente dall'azione della potassa, si lascia raffreddare, poi si acidula a poco a poco con acido cloridrico, si sviluppa H^2S.

Ma il solfo può essere sotto forma di derivato solforico ossia di solfoossidato, e allora, nel modo precedentemente descritto, non si riconosce; bisogna bruciare la sostanza con potassa e nitro e riconoscere l'acido solforico com'è detto.

FUNZIONE CHIMICA, COSTITUZIONE. TENTATIVI DI SINTESI. — La funzione chimica degli albuminoidi ci è quasi ignota, la loro definizione è basata essenzialmente sul complesso delle loro proprietà fisiche e chimiche, cioè: sostanze azotate, amorfe o cristallizzate, contenenti piccole quantità di solfo, che sviluppano ammoniaca colla potassa, che cogli agenti idratanti forniscono acidi amidati, e che subiscono la putrefazione.

Le sostanze albuminoidi sono *colloidi* e, per idrolisi forniscono ammoniaca, anidride carbonica ed una miscela di acidi amidati grassi ed aromatici; perciò si potrebbero anche definire « *gli albuminoidi sono colloidi azotati, che per idratazione forniscono ammoniaca, anidride carbonica ed acidi amidati* ».

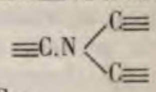
La funzione degli albuminoidi è senza dubbio complessa; sono composti che hanno funzione di basi deboli, di amidi, di acido.

Schutzenberger ha studiato l'azione decomponente dell'idrato di bario sugli albuminoidi ad alta temperatura ed ha ottenuto molta ammoniaca, anidride carbonica, amido-acidi, leuceine, ecc.

Noi non crediamo che riguardo la costituzione degli albuminoidi le esperienze di Schutzenberger abbiano l'importanza grande che alcuni le attribuiscono. Non è con reattivi troppo energici e a temperature elevate che si potrà conoscere la struttura di edifici così complessi come quello degli albuminoidi, ma bensì con reazioni semplici, moderate, collo studio dei gruppi caratteristici delle funzioni. In questo senso hanno importanza gli studi di Paal, di Ugo Schiff, ecc.

In ogni caso è bene incominciare lo studio dai derivati immediati degli albuminoidi, che hanno un peso molecolare meno elevato come i peptoni. Voler oggi discutere la costituzione intima dell'albumina, delle globuline, ecc., le cui molecole constano di 6-14000 atomi, mentre non conosciamo ancora la costituzione della maggior parte delle materie organiche con più di 30 atomi di carbonio, ci sembra molto prematuro.

Secondo Paal il *glutinpeptone* contiene almeno *tre* atomi di azoto, di cui uno in forma di $\equiv C.NH^2$, un altro come $\equiv C.NH.C\equiv$ ed il terzo come:



oppure: $\equiv C.N : C=$.

U. Schiff ha osservato che diverse diamidi contenenti $(CONH^2)^2$ come il biuret, dànno la stessa reazione di questo. Ed essendochè la reazione del biuret che dà l'albumina è stata attribuita a gruppi $CONH^2$, così egli trattando l'albumina d'ovo con acido nitroso ha ottenuto (1896) sviluppo di azoto e una sostanza albuminoide che non dà più la reazione del biuret, è insolubile nell'acqua, non dà più la reazione di Millon, è completamente digerita dal succo gastrico, non precipita col solfato di ammonio. A questa sostanza albuminoide fu dato il none di *desamidoalbumina*.

Un composto simile aveva ottenuto Paal dal peptone e denominato *desamidopeptone*. La reazione del biuret che dànno gli albuminoidi è molto probabilmente dovuta ai gruppi amidici: $CONH^2$, $CS.NH^2$.

Scaldando l'albumina a b. m. con soluzione di

(1) Il *reattivo di Millon* è una soluzione acida di nitrato mercurico-mercuroso, con nitrito di mercurio, che si prepara con:

Mercurio	p. 1
Acido nitrico densità 1,42	» 1

La reazione è viva assai a freddo; rallentata, che sia scalda moderatamente sino a soluzione completa del metallo; per vol. 1 della soluzione mercuriale si aggiungono vol. 2 di acqua (*Comptes Rendus*, 1849, t. 28, pag. 40).

(2) F. Rose scoprì questa reazione nel 1833.

a al 5-6 % si elimina un *maximum* di 2 % moniaca, e dal prodotto non si ha più che una reazione del biuret.

ldeide formica agisce sulle materie albuminoidi dicenti, Baum) formando dei composti che pro- nente contengono il gruppo:

$$CO\left\langle \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH^2;$$

e: $CO.N = CH^2$; o più probabilmente: $-N = CH^2$, cioè agirebbe nel modo seguente:

$$\underbrace{R}_{\text{Albuminoide}}.NH^2 + CH^2O = R.N = CH^2 + H^2O.$$

e gli albuminoidi siano derivati da acidi ami- omplessi è molto probabile; però nelle formole sse sino ad ora essenzialmente in base alle ienze di Schutzenberger non si è tenuto conto clei aromatici che certamente esistono nella ola albuminoide, quali la tirosina, gli acidi cetico, fenilpropionico, ecc.; e recentemente ase idropiridinica.

alcuni si fa derivare la molecola dell'albumina nucleo aromatico solo, dalla *tirosina*, ma anche concetto non ha una base solida (1).

cki studiando l'azione di alcuni fermenti anae- ugli albuminoidi, trovò fra i prodotti dei gas % H, 97 % CO^2 e H^2S, con poco CH^3, SH), idi grassi dall'acetico al caproico e gli acidi ropionico, idroparacumarico e scatolacetico.

Egli ammette quindi nella molecola albuminoide tre nuclei aromatici allo stato di *tirosina*, *acido fenilamidopropionico e acido scatolamidoacetico*. I prodotti aromatici sono circa $^1/_{10}$ della molecola albuminoide.

Si noti poi che in molte materie albuminoidi vi è una quantità di solfo tutt'altro che trascurabile, della quale non è tenuto conto nelle formole che ordinariamente si ammettono, anche molto ipoteticamente, per gli albuminoidi. Questo solfo vi esiste in due stati, uno probabilmente allo stato di solfidrile SH, ed è quello che si stacca per l'azione degli alcali bollenti sotto forma di solfuro, ed è da questo che forse deriva il solfo della *cistina*; l'altro probabilmente come solfossile: $SO^2.OH$ che trovasi poi nella taurina.

Qui è da ricordare che E. ed H. Salkowsky (1891) ottennero dall'albumina, per putrefazione, un composto $C^5H^{11}NO^2$ dimostrato da Gabriel ed Aschan identico coll'*acido δ amidovalerianico:*

$$CH^2\left\langle \begin{matrix} CH^2.CH^2.COOH \\ CH^2.NH^2. \end{matrix} \right.$$

Questo fatto è da mettere, secondo noi, in relazione coll'altro della formazione di una base piridinica: C^5H^7NO, trovata da Cohn fra i prodotti di decomposizione della caseina con acido cloridrico. È noto che l'acido δ amidovalerianico si trasforma facilmente in *α piperidone:*

$$CH^2\left\langle \begin{matrix} CH^2.CH^2.COOH \\ CH^2.NH^2 \end{matrix} \right. = H^2O + CH^2\left\langle \begin{matrix} CH^2.CO^2 \\ CH^2.CH^2 \end{matrix} \right\rangle NH$$

la composizione: C^5H^9NO (2).

nteressante il fatto osservato da Schrötter che terie albuminoidi trattate con cloruro di ben- in soluzione alcalina (metodo Baumann) forni-

scono dei derivati benzoici, cioè dei veri eteri benzoici.

I primi tentativi di sintesi degli albuminoidi debbonsi a Grimaux (1875), il quale per condensazione

Schutzenberger nelle sue principali esperienze ldato a 200° *per* 5 *ore* p. 100 di albumina secca . 500 di acqua e gr. 300 di barite caustica; e che si forma un poco di idrogeno, ed i pro- seguenti:

Ammoniaca	4,98
Acido carbonico	2,74
» ossalico	7,45
» acetico	4,92
Tirosina	3,50
Residuo fisso contenente dei radicali complessi	94,00
	117,59

a fissata essendo 17,59. Su questi ed altri dati si sono architettate molte formole e si vuol erivare gli albuminoidi da ureidi dell'acido nico (urea) e dell'acido ossalico (ossamide) che si fosse certi che quell'acido carbonico e acido ossalico che si ottengono a 200° colla preesistano proprio nella molecola albumi- noide; quasi che in quelle condizioni il CO^2 e $C^2H^2O^4$ non potessero provenire da nuclei molto complessi. I nuclei degli acidi aspartico, glutamico, ecc., resistono in queste condizioni? Non sappiamo dalle esperienze di Hoppe-Seyler che fino la *cellulosa* già per la sola azione dell'acqua a 180° si decompone profondamente?

Non solo, ma è così piccola la quantità di urea e di ossamide che si troverebbe nella molecola albuminoide che non si comprende come possano entrare in esse tanti nuclei complessi di acido aspartico, glutamico, leucinico, aromatico, ecc., in sostituzione dei pochi atomi di idrogeno dell'urea e dell'ossamide.

L'idea di Grimaux che gli albuminoidi siano anidridi di acidi amidati complessi è più logica e conforme ai fatti; anche le ricerche di Loew e U. Schiff tendono a far derivare gli albuminoidi da anidridi.

(2) Può quindi ammettersi che non tutti i nuclei aromatici ottenuti dagli albuminoidi preesistano nella molecola di questi; qualche nucleo aromatico può formarsi nell'atto della reazione.

dell'acido aspartico ottenne delle sostanze amorfe con alcuni dei caratteri degli albuminoidi.

Lilienfeld (1894) ottenne una sostanza che non si distingue per nulla dal cloridrato di glutinpeptone naturale preparato da Paal.

I. W. Pickering (1897) ha fatto delle esperienze sintetiche, assai interessanti, di sostanze colloidi che somigliano molto alle materie albuminoidi. Egli ottenne 3 colloidi scaldando con anidride fosforica, miscele di acido amidobenzoico e biuret, tirosina e biuret, metaamidobenzoico e allossana, e 4 colloidi scaldando con pentacloruro di fosforo d'acido paramidobenzoico, tirosina e xantina, tirosina e ipoxantina e tirosina sola.

I corpi così ottenuti sono polveri giallastre, le quali hanno i principali caratteri degli albuminoidi, cioè: 1° sono solubili nell'acqua calda dando soluzioni opalescenti levogire; 2° queste soluzioni dànno le principali reazioni colorate dei proteidi; 3° non si coagulano col calore in mancanza di sali; 4° la coagulazione frazionata mostra che queste soluzioni sono una miscela di differenti sostanze; 5° queste diverse sostanze hanno azione fisiologica differente; 6° introdotte nel sangue degli animali, alcune di queste sostanze producono la coagulazione intravascolare come i nucleoproteidi. Esse accelerano la coagulazione del sangue estratto dalla carotide; però iniettate in piccola quantità esse al contrario ritardano la coagulazione, cioè producono una *fase negativa*; 7° queste sostanze colloidi, sotto il punto di vista delle proprietà chimiche e fisiche e della loro azione fisiologica, sono i corpi sintetici che più si avvicinano alle materie proteiche.

Schaal nel 1871 e Guareschi nel 1876 ottennero pure dall'acido aspartico delle sostanze amorfe gelatinose con aspetto di sostanze albuminoidi.

ORIGINE. FUNZIONE FISIOLOGICA E DISASSIMILAZIONE DEGLI ALBUMINOIDI. — La vera sintesi naturale degli albuminoidi si fa nel regno vegetale; gli animali assumono gli albuminoidi cogli alimenti vegetali, li rendono assimilati nel tubo gastro-enterico mediante la digestione, passano nel sangue ove rigenerano la vera albumina, la quale circola ed è da questa albumina che le cellule viventi dei diversi tessuti elaborano gli albuminoidi del loro protoplasma. La materia albuminoide del protoplasma vivente non pare identica all'albumina morta che si estrae coi noti processi di preparazione dai tessuti morti. L'albumina vivente è molto più facilmente ossidabile; riduce il nitrato d'argento come le aldeidi, e secondo Lœw si può spiegare la differenza tra l'albumina vivente e l'albumina morta, ammettendo per certi gruppi costituenti una mobilità di atomi, come nei corpi tautomeri; ad esempio il

```
         —CH.NH²
gruppo:   |           può ammettersi nell'albumina
         =C—CH=O

         —CH—NH
vivente, e |  /       nell'albumina morta (1).
         =C—CH.OH
```

Entro l'organismo gli albuminoidi subiscono delle reazioni profonde; per **idrolisi** e per **ossidazione** si trasformano in peptoni e in prodotti meno completi e successivamente dànno urea, anidride carbonica, acido urico, prodotti xantici, ecc.; si trasformano in grassi, in idrati di carbonio che sono poi bruciati, o in certi casi di malattia rimangono nell'organismo; il solfo è trasformato in solfato. I quattro prodotti principali della disassimilazione degli albuminoidi sono: urea, anidride carbonica, acqua ed acido solforico.

Quasi tutto l'azoto passa sotto forma di urea nell'urina (V. più innanzi *Urina*).

Una parte però dell'azoto, circa $^1/_{30}$, passa sotto forma di creatinina, di acido urico (questo principalmente dalle nucleine), ecc., e forse anche allo stato gassoso colla respirazione (V. pag. 209).

Il dosamento totale dell'azoto e dell'acido solforico dell'urina può servire a riconoscere il grado di disassimilazione dei tessuti. In casi di malattia (albu-

(1) Qui è da notare che mentre l'azoto libero è un elemento apparentemente quasi inerte, è meravigliosa l'attività e l'influenza che l'azoto esercita in una molecola quando è entrato in combinazione specialmente col carbonio, coll'idrogeno e coll'ossigeno. Se il carbonio è l'elemento che costituisce la trama di quasi tutti i composti organizzati, l'azoto è l'elemento che imprime alla molecola organica direi quasi la vitalità, è l'elemento biogenetico per eccellenza. Quando è entrato in combinazione col carbonio forma dei gruppi che imprimono alla molecola le funzioni più diverse, di amine (primarie, secondarie e terziarie), di imine: C=NH, imidi acide: C>NH (C, C), cianico: CN, carbilamine: C≡, *ossime*, ecc. L'azoto quando è combinato, è un elemento mobilissimo che può facilmente produrre delle trasposizioni molecolari; uno dei primi esempi conosciuti è la formazione delle carbilamine dal cianuro d'argento, ma uno dei più belli esempi l'abbiamo nella *difenilidrazina simmetrica*: $C^6H^5.NH.NHC^6H^5$ che può facilmente trasformarsi in *benzidina* o *diamidodifenile*: $NH^2.C^6H^4—C^6H^4.NH^2$. È certo che gli studi di questi fenomeni e di quelli della *tautomeria* propriamente detta cioè di corpi che agiscono e funzionano come aventi varie formole di costituzione dovranno avere una immensa importanza per la futura conoscenza della costituzione e funzione delle materie albuminoidi.

Le principali notizie che riguardano la *tautomeria* sono ben riassunte da W. Wislicenus, *Ueber Tautomerie*, 1897.

inuria, peptonuria, ecc.) gli albuminoidi intatti o
co alterati possono passare nelle urine.
La natura dell'Opera ci impedisce di entrare in
aggiori particolari su quest'argomento.
Classificazione. — Discordi sono gli autori sul
odo di classificare gli albuminoidi; queste discor-
nze appunto sono dovute al fatto che ora una vera
assificazione non è possibile, perchè non si co-
sce la costituzione di queste sostanze, e perchè anzi
n si è riuscito ad averle allo stato di purezza.
a non possiamo tener conto che della loro ori-
ne, dei prodotti di loro scomposizione e delle
oprietà fisiche e chimiche.
Distinti tutti gli albuminoidi in animali e vege-
li, sono da alcuni autori così classificati (Drechsel):

I. Albuminoidi animali:

A) *Albuminoidi* che fra i prodotti di loro decom-
sizione si trovano dei composti aromatici (*indolo,
nolo, tirosina*, ecc.):

1) *Albumine*. — Solubili nell'acqua e coagu-
no col riscaldamento.

2) *Globuline*. — Insolubili nell'acqua ma so-
ubili nelle soluzioni di cloruro di sodio e coagulano
al calore.

3) *Fibrine*. — Insolubili nell'acqua, insolu-
ili in una soluzione diluita di cloruro di sodio; si
igonfiano cogli acidi diluiti.

4) *Albuminati* o *proteidi*. — Insolubili nel-
acqua e nelle soluzioni di NaCl; per scomposizione
i scindono in materie albuminoidi ed un'altra so-
tanza:

a) Emoglobina (?);
b) Caseina;
c) Mucina;
d) Condrina.

La condrina appartiene forse ai glutinoidi.

5) *Sostanza amiloide*. — È insolubile nel-
acqua, negli acidi diluiti e nei carbonati alcalini;
on si gonfia nelle soluzioni saline. Col jodo si co-
ra in bianco roseo al violetto. Non è digerita dal
ucco gastrico alla temperatura del sangue.

6) *Acidalbumine, sintonine*. — Insolubili nel-
acqua e nelle soluzioni di cloruro di sodio: solubi-
ssime, se di recente precipitate, senza alterarsi
ell'acqua acidulata di HCl e nella soda. Non si
ciolgono nell'acqua con $CaCO^3$.

7) *Albuminati*. — Poco solubili nell'acqua,
sciolgono nell'acqua con $CaCO^3$.

8) *Albuminosi* o *propeptoni*. — Simili in ge-
erale alle acidalbumine; solo solubili in parte
ella soluzione di cloruro di sodio; a freddo sono
recipitate dall'acido nitrico, ma a caldo il precipi-
to si scioglie.

9) *Peptoni*. — Solubili nell'acqua, e la solu-
one non è precipitata dagli acidi, nè dagli alcoli,
è dal calore.

10) *Albumoidi*. — Sono sostanze insolubili che costituiscono i tegumenti e le materie cornee dell'organismo:

a) Keratina;
b) Elastina;
c) Fibroina;
d) Serina.

B) *Glutinoidi*. — Non dànno composti aromatici fra i loro prodotti di decomposizione.

1) *Sostanze collagene*. — Solubili in acqua bollente.

2) *Spongine*. — Insolubili nell'acqua bollente o solo scomponendosi:

a) Spongina;
b) Conchiolina;
c) Bissina;
d) Corneina;
e) Spirografina.

II. Albuminoidi vegetali:

1) Albumine delle piante;
2) Albuminoidi del glutine;
3) Caseina delle piante.

Se la gelatina non dà *tirosina*, dà però dell'*acido benzoico*; non solo, ma per fermentazione con fermenti anaerobi fornisce dell'*acido fenilpropionico*: $C^6H^5CH^2CH^2COOH$, e dell'*acido fenilacetico* (Selitrenny, 1889); quindi la distinzione precedente di Drechsel non ha più fondamento.

Hoppe-Seyler diede la classificazione seguente, modificata poi da Drechsel e da Maly (V. Tabella a pagina seguente). Come si vede mancano a questa classificazione gli *enzimi* e le *tossine*.

E. Lambling classifica gli albuminoidi animali come segue:

I. Albumine. — Sostanze solubili nell'acqua, senza il concorso d'una base o d'un sale neutro o alcalino, coagulabili dal calore: *albumina d'ovo, albumina del siero* (e noi aggiungiamo *albumina del latte* o *lattoalbumina*, e *albumina dei muscoli*).

II. Globuline. — Materie insolubili nell'acqua ma solubili nelle soluzioni dei sali neutri: (NaCl, KCl, NH^4Cl, $MgSO^4$); si coagulano col calore: *vitellina, miosina, sieroglobulina* (sin. paraglobulina, sierocaseina o sostanza fibrinoplastica), *sostanza fibrinogena*.

III. Fibrine. — Insolubili nell'acqua; sono gonfiate dalle soluzioni dei sali neutri, e specialmente dagli acidi diluiti; sono coagulate dall'acqua bollente: *fibrina del sangue*.

IV. Materie albuminoidi coagulate. — Insolubili nell'acqua e nelle soluzioni saline; mediocremente gonfiate dalle soluzioni saline o dagli acidi diluiti, non si colorano col jodo.

V. Sostanza amiloide. — Insolubile nell'acqua, nelle soluzioni saline, negli acidi e negli alcali diluiti; si colora col jodo in rosso bruno o in violetto.

[illegible]

Gruppo I.

Albuminoidi veri.

Albumine. — Le albumine sono molto diffuse nell'organismo. Sono sostanze solubili nell'acqua e nelle soluzioni diluite dei sali neutri alcalini o alcalino-terrosi, quali il cloruro di sodio, il solfato di sodio, il solfato di magnesio, il solfato di ammonio; sono levogire. Le loro soluzioni acquose coagulano per l'azione del calore. Non precipitano quando si satura la loro soluzione a freddo con cloruro di sodio

(1) [illegible] articolo del Prof. Sestini: *Filochimica*, nel *Supplemento Ann. all'Encicl. di Chimica*, 1895, pag. 220.

o con solfato di magnesio. Precipitano col solfato di ammonio in soluzione concentrata o colla miscela di solfato di sodio e di solfato di magnesio a 30°.

Se ne conoscono principalmente quattro:

1) *Ovoalbumina* o *albumina dell'ovo*. — Costituisce in gran parte la sostanza albuminoide dell'albume d'ovo.

Coagula a 70°. Potere rotatorio: $[\alpha]_D = -37°,8$; altri dànno: $[\alpha]_D = -35°,5$. Precipita coll'etere.

Secondo Panormoff (1896) l'albumina d'ovo esiste nell'albume allo stato di idrato instabile che col calore o cogli acidi perde l'acqua; l'albumina funziona come base debole biacida, e Panormoff ha ottenuto vari sali, fra cui i due cloridrati: $C^{90}H^{156}SN^{22}O^{29}.H^2O.HCl$ e $C^{90}H^{156}SN^{22}O^{29}.2HCl$.

L'albumina d'ovo pura ha il potere rotatorio: $[\alpha]_D = -64°,4$ (Panormoff).

L'albumina dell'ovo è stata ampiamente descritta nel *Commentario*, vol. I, parte 1ª, p. 200 e seguenti. Per gli *albuminati di ferro, di mercurio*, ecc., si veggano gli articoli relativi: **Ferro, Mercurio**, ecc.

L'albumina cristallizzata in sferoliti, ottenuta nel 1890 da Hofmeister, aveva la composizione seguente:

C = 53,18; H = 7,26; N = 15,00; S = 1,09.

Questi risultati furono confermati da Gabriel, Boudzinsky e Zoja; però secondo Panormoff questa albumina cristallizzata dell'ovo, non è un individuo puro ma una miscela di più corpi simili. Non ha potere rotatorio costante.

Secondo Panormoff l'albumina cristallizzata si unisce a 1 e a 2 molecole di HCl e ad una sola molecola di HBr.

Il *bianco* o *albume d'ovo* è una sostanza trasparente filante, gelatinosa, che circonda il giallo d'ovo; è costituita da larghe cellule, le cui pareti constano di keratina, contenenti una soluzione acquosa di *ovoalbumina*, *ovoglobulina* e *ovomucoide*. Dibattendo la massa fa schiuma, si rompono le cellule e se si filtra si ha un liquido che contiene le sostanze indicate.

2) *Sieroalbumina* o *albumina del sangue*. — È la principale materia albuminoide che trovasi nel siero del sangue. Trovasi nella linfa e negli essudati, come pure nell'urina in casi patologici (albuminuria).

La *sieroalbumina* si prepara saturando prima lo siero del sangue con del solfato di magnesio che precipita la globulina; al filtrato si aggiunge del solfato di ammonio in polvere che precipita la sieroalbumina, la quale deve essere lavata con una soluzione di solfato di ammonio, poi la si ridiscioglie in acqua e si dializza; la sieroalbumina rimane sciolta nel dializzatore.

Ha molte delle proprietà dell'albumina d'ovo, però se ne distingue, oltre che per il potere rotatorio $[\alpha]_D = -60°$-$62°,6$ (secondo altri — 56°), anche per i caratteri seguenti:

a) L'albumina d'ovo dà, coll'alcol in eccesso, un precipitato che non si ridiscioglie quasi più nell'acqua mentre è quasi completamente solubile quello avuto dalla sieroalbumina.

b) L'ovoalbumina precipita in parte per agitazione coll'etere; la sieroalbumina invece non precipita se non quando colla dialisi si sono separati quasi tutti i sali.

c) Secondo L. Gautier le due albumine si distinguono col reattivo seguente: cm³ 25 di liscivia di soda si mescolano con cm³ 5 di una soluzione di solfato di rame al 3 % e cm³ 70 d'acido acetico glaciale; l'ovoalbumina precipita in soluzione anche diluita, mentre la sieroalbumina non precipita.

Secondo Halliburton esistono nel siero del sangue varie sieroalbumine o serine che egli distingue con α β γ.

3) *Albumina dei muscoli* o *mioalbumina*. — Si trova nello siero muscolare. In soluzione neutra coagula a 47°.

4) *Lattoalbumina*. — Secondo alcuni, dopo precipitata la caseina dal latte rimane una materia coagulabile che sarebbe una vera albumina; coagula a + 75°. Altri negano la presenza di una vera albumina nel latte.

5) *Jodoalbumina*. —Hofmeister (1897) ha ottenuto una *jodoalbumina* che contiene 9 % di jodo, ma che non contiene più solfo che annerisca col piombo; mentre la albumina cristallizzata da cui proviene avrebbe la formola: $C^{239}H^{386}N^{58}S^2O^{78}$, la *jodoalbumina* sarebbe: $C^{227}H^{370}J^4N^{58}S^2O^{75}$. Un atomo di solfo sarebbe stato ossidato.

Globuline. - *Sieroglobulina* o *paraglobulina*. — Non ha importanza come medicamento. Ne sarà fatto cenno in *Urina*. Trovasi nello siero del sangue, nel chilo, nella linfa e nei liquidi pleuritici, pericardici, ecc. Questa sostanza era anche denominata *idropisina*.

La *miosina* o *muscolina* o *fibrina muscolare* è la materia albuminoide più importante del tessuto muscolare; quando il tessuto è vivo la miosina si trova sciolta nel succo muscolare e dopo la morte, più o meno rapidamente, si coagula, ed è una delle cause della *rigidità cadaverica*. Si può estrarre dalla carne muscolare finamente tagliata trattandola prima con acqua che scioglie la *mioalbumina* e poi con soluzione al 10 % di cloruro di sodio che scioglie la miosina.

La *vitellina* è l'albuminoide principale del giallo d'ovo. Pare, secondo alcuni, che la lecitina e la nucleina del giallo d'ovo siano combinate colla vitellina. La vitellina combinata colla lecitina dicesi *lecitalbumina*. La vitellina è biancastra, insolubile nell'acqua, solubile nella soluzione al 10 % di NaCl e questa soluzione coagula a 75° mettendo in libertà la lecitina.

	2. **Proteidi.**	
›bine.	2. **Glicoproteidi.**	3. **Nucleoproteidi.**
'er l'azione degli dànno un albu- assi e *Ematina* tti) $C^{34}H^{34}N^{4}FeO^{5}$ ıoglobine, meta- ıoglobine, ecc.	Per l'azione degli idratanti dànno fra i prodotti di decomposizione un idrato di carbonio $(C^{6}H^{10}O^{5})^{x}$. Mucina. Chitina. Mucoide. Paraalbumina (?). Metaalbumina (?). Ovomucoide.	Poco solubili o insolubili nell'acqua; facilmente negli alcali; difficilmente o insolubili negli acidi. Contengono acido fosforico combinato: 1) *Nucleoalbumine*. Fatte bollire con acqua o cogli acidi minerali diluiti dànno un albuminoide, una nucleina: Caseina. 2) Nelle stesse condizioni precedenti si scompongono in un albuminoide e acido fosforico o anche un corpo xantinico o acido nucleinico: Nucleine.

oni.	7. **Albumoidi** (2).	8. **Sostanze collagene.**
non coagulano cipitano con fer- co ed acido ace- ıe. tone, ecc.	Insolubili nell'acqua, solubili negli alcali, alcune sono molto solforate: Keratina e sostanze simili. Elastina. Fibroina. Serina. Spongina.	Solubili nell'acqua a caldo, precipitano col tannino e col cloruro mercurico, non col cloruro ferrico: Gelatina. Condrina.

(2) Che alcuni chiamano anche *albuminoidi*.

La vitellina diluita con molt'acqua precipita, ma non precipita quando la si satura con cloruro di sodio; è questa una reazione caratteristica che la distingue dalle altre globuline.

Micoproteina. — È la materia albuminoide principale che costituisce i batteri. Appartiene al gruppo delle globuline (?). È solubile nell'acqua, negli alcali e negli acidi. È precipitata dal ferrocianuro di potassio ed acido acetico, dal tannino, dall'acido picrico, e dal sublimato. Dà la reazione di Millon e del biuret, ma non la reazione xantoproteica. Non è coagulata dall'alcol. La sua composizione sarebbe:

	Dai batteri del mucato di ammonio	Dai batteri della gelatina
C	= 52,13	53,43
H	= 7,54	7,52
N	= 14,91	14,71

L'albuminoide che Schlossberger estrasse dal lievito di birra aveva la stessa composizione:

C	= 52,30
H	= 7,59
N	= 14,73

Non è ancora provato che il prodotto esaminato da Brieger preesista tale e quale nei batteri; egli estrae la sostanza trattando i batteri con potassa caustica al 0,4 %, filtra, neutralizza esattamente il liquido, poi precipita la micoproteina che, lavata con acqua salata, viene poi sottoposta alla dialisi.

Fibrine. — Si conoscono tre specie di fibrine: la fibrina del sangue, la fibrina dei muscoli e la fibrina delle piante.

La *fibrina del sangue* si separa allo stato insolubile, quando il sangue poco dopo estratto dai vasi coagula. Il coagulo deve essere raccolto entro pannolino, lavato bene sotto un getto d'acqua, poi lavato con alcol e con etere.

La fibrina non preesiste in questo stato nel sangue, ma si forma da una sostanza detta *fibrinogeno* o *fibrina solubile* per l'azione di un'altra *sostanza fibrinoplastica*, o fermento della fibrina.

La formazione della fibrina dal fibrinogeno si potrebbe, secondo Schmiedeberg, spiegare nel modo seguente:

$$\underbrace{(C^{111}H^{168}N^{30}SO^{35})^{2}}_{\text{Fibrinogeno}} + H^{2}O = \underbrace{C^{108}H^{162}N^{30}SO^{34}}_{\text{Fibrina}} + \underbrace{C^{114}H^{176}N^{30}SO^{37}}_{\text{Fibringlobulina.}}$$

La fibrina fresca è una sostanza bianca, di aspetto fibroso, elastica; quando è secca diventa dura, cornea. È insolubile nell'acqua, nell'alcol, nell'etere, negli acidi e alcali diluiti a freddo, nelle soluzioni di cloruro di sodio. Coll'acido acetico, si rigonfia e diventa una massa gelatinosa trasparente. Cogli alcali diluiti e con blando riscaldamento si scioglie trasformandosi in un albuminato alcalino e da questa soluzione è riprecipitata dagli acidi.

Secondo alcuni la fibrina sarebbe un composto calcico, ma le esperienze di Hammarsten (1897) dimostrerebbero che ciò non è.

Albuminoidi coagulati. — Quando si fanno bollire le soluzioni neutre delle albumine, della fibrina, della miosina, ecc., oppure quando queste sostanze sono lasciate per lungo tempo in contatto dell'alcol, si trasformano in sostanze insolubili, coagulate. L'albume d'ovo è pure coagulato dall'acido cloridrico concentrato e anche agitandolo con etere.

Tutte queste sostanze non hanno caratteri spiccati, nè si conosce bene la loro composizione. Sono insolubili nell'acqua, negli acidi e alcoli diluiti e nelle soluzioni saline; si sciolgono negli acidi e negli alcoli concentrati trasformandosi in albuminati. Con acido acetico concentrato si gonfiano e a poco a poco si sciolgono.

È un gruppo male determinato di sostanze, sul quale non insistiamo.

Gruppo II. — **Proteidi**.

Sono sostanze albuminoidi in gran parte insolubili nell'acqua e nella soluzione 10 % di cloruro di sodio. Sono corpi che per trattamento cogli acidi e cogli alcali concentrati si scompongono in acidoalbumina o alcali-albumine e fra i prodotti di scissione dànno *materie coloranti*, *basi xantiniche*, *nucleine*, ecc.

Si possono dividere in tre *sottogruppi* (V. Tabella a pagg. 252 e 253):

1) **Emoglobina. Ossiemoglobina**. — L'emoglobina è la materia colorante rossa del sangue; trovasi solamente nei globuli e non nello siero; circa i nove decimi del peso dei globuli secchi sono costituiti da emoglobina. Nel globulo sanguigno la emoglobina trovasi in debole combinazione coll'ossigeno e dicesi quindi più propriamente *ossiemoglobina*. L'ossiemoglobina è la materia rossa che una volta si denominava *ematosina* da alcuni, da altri *ematocristallina* (Lehmann), e da altri *emosina* (Stokes).

I cristalli di emoglobina o ematoglobulina furono scoperti nel 1849 da Reichert (secondo altri da Leydig), e descritti con cura da Funke nel 1851. Lehmann (1) ottenne il primo una grande quantità di

(1) Lehmann G. Gotthelf, nato nel 1812 in Leipzig, morto nel 1863 in Jena. Prima professore di Chimica fisiologica a Leipzig, poi di Chimica a Jena. Oltre a molte ricerche di Chimica fisiologica devesi a lui un importante *Trattato di Chimica fisiologica* in 3 vol. (3ª edizione, 1853), nel quale trovansi molte

tanza in cristalli, che denominò *ematocri-* la considerò come una materia albumi- lora, resa impura per una materia colo- a (*ematosina*). Ma Hoppe-Seyler (1), nel nostrò che l'ematocristallina di Lehmann posto rosso definito, la vera materia colo- sangue, e la denominò *emoglobina* (2).
moglobina quando ha perduto il suo ossi- si impropriamente *emoglobina ridotta*, ma denominarsi semplicemente emoglobina. e arterioso esiste l'ossiemoglobina e nel noso vi è dell'ossiemoglobina insieme a a.
moglobina si trova nel sangue di tutti gli ertebrati e in piccola quantità anche nei si trova anche in molti animali inverte- in cellule simili ai globuli del sangue, sia i interstiziali o nei muscoli.
ni casi di malattia l'emoglobina passa dai l plasma sanguigno e poi nell'urina (*emo- a*).
ZIONE. — L'ossiemoglobina è alquanto di- ndo gli animali, e non tutte le qualità di ssono servir bene per la sua estrazione. lai quali si può meglio estrarre l'ossiemo- ono quelli di topo, di cavia, ecc.; basta re a questo sangue un poco di etere o una uantità di acqua e di etere, poi raffreddare verso 0° per vedere la massa trasformarsi in una poltiglia cristallina.

Hoppe-Seyler estrae l'ossiemoglobina col sangue di topo, cavia, come il precipitato cristallino di ossiemoglobina si forma molto rapidamente dopo agitazione dei globuli coll'etere che una parte della sostanza si deposita sul filtro se si opera a temperatura ordinaria; bisogna perciò impiegare acqua tiepida per sciogliere l'ossiemoglobina dei globuli e filtrare alla temperatura di circa 35°.

L'ossiemoglobina può essere purificata sciogliendola in pochissima acqua, a b. m., verso 35°, filtrando e raffreddando a 0°, poi aggiungendo un quarto del suo volume d'alcol freddo e lasciando cristallizzare in una miscela refrigerante.

Dall'ossiemoglobina si può avere l'*emoglobina cristallizzata* sciogliendo in pochissima acqua fredda l'ossiemoglobina e lasciando la soluzione in atmosfera di idrogeno con una piccola quantità di sangue putrefatto. I batteri della putrefazione consumano l'ossigeno dell'ossiemoglobina mentre non alterano l'emoglobina, la quale rimane in soluzione e si fa cristallizzare raffreddando bene e aggiungendo in varie porzioni successive dell'alcol assoluto.

COMPOSIZIONE. — L'ossiemoglobina pare che abbia una composizione chimica alquanto diversa, secondo gli animali da cui si estrae, come si vede dal Quadro seguente; tutte contengono solfo e ferro.

	Cavallo (Zinoffski)	Cavallo (Kossel)	Bue (Hüfner)	Porco	Porco (J. Otto)	Cane (Jaquet)	Cane	Pollo (Jaquet)	Cavia (Hoppe-Seyler)	Scoiattolo (Hoppe-Seyler)	Oca (Hoppe-Seyler)
. . . . =	51,15	54,87	54,66	54,71	54,17	54,56	53,85	52,47	54,12	54,09	54,20
. . . . =	6,76	6,97	7,25	7,38	7,38	7,22	7,32	7,20	7,36	7,39	7,10
. . . . =	17,94	17,31	17,70	17,43	16,23 (a)	16,38	16,17	16,45	16,78	16,09	16,21
. . . . =	0,39	0,65	0,45	0,48	0,66	0,57	0,39	0,86	0,58	0,40	0,59
. . . . =	0,33	0,47	0,40	0,40	0,43	0,34	0,43	0,33	0,48	0,59	0,43
. . . . =	23,4	19,73	19,54	19,60	21,36	20,9	21,84	22,5	20,68	21,44	20,69
. . . . =	0	0	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0,77

i noterà che l'azoto fu dosato colla calce sodata mentre nelle analisi di Kossel, Hoppe-Seyler e Hüfner fu dosato col metodo di e è quello che dà più esatti risultati colle materie albuminoidi.

originali sulla saliva, sul succo gastrico, ni, sul sangue, chilo, glandole sebacee, . Scrisse la *Zoochimica* pel grande *Trat- himica* del Gmelin (1858).
pe-Seyler Ernesto Felice, nato nel 1825 in morto nel 1895 in Wasserburg. Privato el 1856, poi assistente di Virchow, profes- rdinario di Medicina nel 1860 ed ordinario fu chiamato nel 1872 a Strassburg per i Chimica fisiologica.
olte ricerche sulla materia colorante del sangue, sugli albuminoidi, sull'ozono, sulle fermentazioni, sulla formazione della pirocatechina e del metano dai carboidrati. Pubblicò un *Handbuch der physiol. und pathol. Chem.*, la cui 5ª ed. è del 1883; un *Trattato di analisi applicata alla Fisiologia;* sono da ricordarsi le sue *Medicin. Chem. Untersuchungen* (1866-1871); fondò nel 1877 il giornale *Zeits. für physiol. Chem.* che fu poi diretto da Baumann ed ora da Kossel.

(2) Qui è giusto notare che Berzelius (*Traité de Chimie*, 4ª ediz., 1838, t. III, pp. 526-532) fu il primo

Le analisi però di Hoppe-Seyler, Kossel e J. Otto sono abbastanza concordanti da far supporre che la composizione sia eguale. Restano però su questo punto ancora molte incertezze (1).

Proprietà fisiche e chimiche. — L'ossiemoglobina è in cristalli di un bel color rosso, alle volte

Fig. 160. — Cristalli prismatici dell'ossiemoglobina dell'uomo.

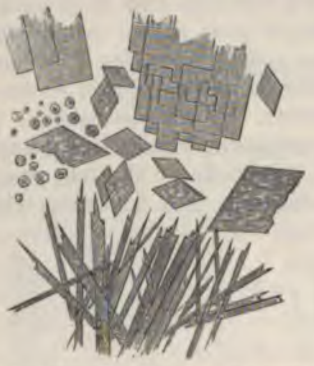


Fig. 161. — Cristalli prismatici e rombici dell'ossiemoglobina dell'uomo.

molto grossi; contiene dell'acqua di cristallizzazione che varia dal 3 al 10 % che non perde che a 110°-115° in corrente di idrogeno; l'ossiemoglobina di cavallo seccata nel vuoto non contiene più acqua di cristallizzazione (Kossel).

L'ossiemoglobina secca a 0°, non si altera che molto lentamente: se si scalda a 100°, quando è perfettamente secca può ancora farsi ricristallizzare, ma in presenza anche di poca acqua essa a 100° si decompone.

La forma cristallina è diversa secondo l'animale da cui proviene; prismi rombici nell'uomo e nel gatto, tetraedri rombici nella cavia, tavole esagonali o prismi esagonali nel sorcio e nello scoiattolo, ecc.; la forma predominante è però la rombica.

Fig. 162. — Tetraedri dell'ossiemoglobina della cavia.

Fig. 163. — Lamine esaedriche dell'ossiemoglobina dello scoiattolo.

Le figure 160 e 161 rappresentano i cristalli di ossiemoglobina dell'uomo, la figura 162 rappresenta i cristalli lamellari dell'ossiemoglobina dello scoiattolo, la figura 163 rappresenta i cristalli tetraedrici dell'ossiemoglobina della cavia o porcellino d'India.

Nella figura complessiva 164 sono rappresentati

---

a distinguere l'*ematosina* di Le Canu quale si ottiene dal sangue per l'azione degli acidi, dalla vera materia colorante che preesiste nel globulo. Denominò la prima *ematina* e riserbò per la vera materia colorante inalterata il nome di *rosso di sangue* o *ematoglobulina* considerandola come una combinazione di *ematina* e di *globulina*, esattamente come si ammette oggi; e diede il nome di *globulina* alla sostanza albuminoide incolora che insieme all'ematoglobulina costituisce il globulo sanguigno.

(1) Si noti intanto che la quantità di ferro in base alla quale si calcola il peso molecolare della ossiemoglobina varia da 0,33 a 0,59. Se si deduce dalla analisi I di Zinoffski il rapporto atomico fra il ferro e l'azoto si trova per atomi 1 di ferro atomi 213 di azoto e se si tiene conto dell'analisi X di Hoppe-Seyler si arriva per atomi 1 di ferro a atomi 115 di azoto. Già le due analisi più concordanti di Hoppe-Seyler IX e XI darebbero l'una 1:140 e l'altra 1:152. Egualmente può dirsi del solfo, che varia da 0,33 a 0,86 %. Si capisce che valore abbiano le formole proposte per l'ossiemoglobina. L'aver trovato Jacquet (1870) un poco di fosforo dimostra che il suo prodotto non era puro od era una ossiemoglobina molto diversa dalle altre. Però anche Hoppe-Seyler (1868) trovò fosforo nell'ossiemoglobina di uccelli. Forse la materia colorante era mescolata con qualche nucleina (V. Inoko, *Zeits. für physiol. Chem.*, 1894).

i vari animali: *a* e *b* obina dell'uomo; *c* el topo e della cavia lo, *f* dello scoiattolo. i sono solubili nel- nti; la loro solubilità ingue da cui proven- ol e nell'etere. Trat- entano dopo un certo non deliquescenti,

bina di vari animali.

essere comodamente ert e Kunde). i animali non pare r l'aspetto cristallino one, ma perchè con- i cristallizzazione che inegualmente resi- ver, 1866 e Krüger, globina umana sono tre invece i cristalli ono prismi macrosco- anche che la compo- uno stesso animale.

L'emoglobina cristallizzata è meno stabile della ossiemoglobina.

L'ossiemoglobina ben secca può essere scaldata a 100°, e secondo alcuni anche a 110°-115°, senza subire alterazione; ma a 160° o poco più si decompone dando odore di corno bruciato, e dopo calcinazione lascia un residuo di ossido ferrico. Invece in soluzione acquosa non si conserva a lungo e questa scomposizione è più rapida se si scalda, nel qual caso ha luogo la separazione di albumina coagulata a temperatura che varia da 62° a 80° secondo la specie dell'animale. Lasciata all'aria a temperatura ordinaria dopo poco tempo presenta le reazioni della metaemoglobina.

Abbiamo detto che l'emoglobina per trasformarsi in ossiemoglobina si combina, ma poco stabilmente, coll'ossigeno; molti gas infatti, e specialmente l'ossido di carbonio, scacciano l'ossigeno dalla sua combinazione coll'emoglobina. Da varî autori si è determinata la quantità di ossigeno che in media può stare combinato coll'emoglobina. Hüfner trovò che gr. 100 di emoglobina assorbono cm^3 159,2 di ossigeno, e Dybkowski trovò cm^3 156,6 (ossigeno calcolato a mm. 760 e 0°): Preyer con un altro metodo trovò in media cm^3 171. Ora sapendosi che cm^3 uno di ossigeno pesa grammi 0,00143 e ammettendo che in media se ne assorba cm^3 160, si vede che gr. 100 di emoglobina per trasformarsi in ossiemoglobina si combinano con gr. 0,24 di ossigeno. Si capisce quindi come l'analisi chimica ponderale non possa trovare differenza tra l'*ossiemoglobina* e l'*emoglobina*.

Si noterà che benchè la forma cristallina sia apparentemente diversa, pure tutte le ossiemoglobine si comportano egualmente all'esame spettroscopico, cogli agenti riduttori, e fissano la stessa quantità di ossigeno. Sotto questo riguardo non si può ammettere una vera e sostanziale differenza tra le emoglobine dei varî animali.

Se si tiene conto del rapporto fra l'ossigeno assorbito e la proporzione del ferro dell'ossiemoglobina si vede che l'ossigeno combinato sta al ferro come O^2:Fe, e ammettendo in una molecola di ossiemoglobina un atomo di ferro, si vede che *approssimativamente* una molecola di ossigeno: O^2 si combina con una molecola di emoglobina. Questa combinazione, benchè debole, ha luogo con sviluppo di calore; Berthelot (1) ha trovato che per l'assorbimento di mol. 1 di ossi-

spirazione è l'origine a quella del carbone nimale; ammise che e nei polmoni. Si è ombustione organica il calore animale è chimiche, ma il con- er è sempre esatto, anzi in questi ultimi anni Berthelot (*Bull. Soc. Chim.*, 1890 [3], t. 3, pag. 334), ha dimostrato che il calore animale ha una doppia origine: una prima parte, circa $^1/_7$, che si svilupperebbe nel polmone stesso per fissazione dell'ossigeno sul sangue, mentre gli altri $^6/_7$ si svilupperebbero in seno all'economia animale per reazioni di ossidazione, di idratazione, ecc.

geno sull'emoglobina si sviluppano calorie 15,2. Fu Liebig (1851) il primo a considerare l'ossiemoglobina come una combinazione di ossigeno ed emoglobina. Altri gas possono combinarsi coll'emoglobina formando composti analoghi all'ossiemoglobina. Tali sono l'*ossido di carbonio* (*emoglobina ossicarbonica*), il *biossido di azoto* (*emoglobina ossiazotica*), l'*acetilene*, l'*acido cianidrico*. Coll'ossido di carbonio l'emoglobina si combina più intimamente che non coll'ossigeno, ed infatti l'ossido di carbonio scaccia l'ossigeno dall'ossiemoglobina: non solo, ma Berthelot ha dimostrato che la combinazione dell'emoglobina coll'ossido di carbonio sviluppa più calore (cal. 18,7) che non coll'ossigeno. Queste combinazioni di diversi gas coll'emoglobina hanno proprietà ottiche diverse che sono utilizzate in tossicologia.

L'ossiemoglobina coll'acqua calda o cogli acidi o cogli alcali a caldo, ed anche a freddo, si decompone producendo un albuminoide, una sostanza colorante (*ematina*) e degli acidi grassi; nelle stesse condizioni l'emoglobina dà dei composti albuminoidi e l'emocromogeno, che è un prodotto di riduzione dell'ematina.

È da notare che Bertin-Sans e Moitessier rigenerarono l'ossiemoglobina partendo dall'ematina e dalla materia albuminoide ottenuta dall'ossiemoglobina; come composto intermedio di questa trasformazione formasi della metaemoglobina.

I corpi riduttori, quali il cloruro stannoso, il solfuro di ammonio, l'acido solfidrico, ecc., trasformano l'ossiemoglobina in emoglobina; anzi, l'acido solfidrico, dopo la riduzione allo stato di emoglobina, vi si combina e forma la *tioemoglobina*.

Le soluzioni di ossiemoglobina hanno proprietà ottiche importantissime che saranno descritte nel caso della *ricerca delle macchie di sangue*.

Intanto crediamo utile ricordare qui che l'ossiemoglobina e suoi derivati dànno uno speciale spettro di assorbimento e che mediante lo spettroscopio si possono riconoscere delle piccolissime quantità di ossiemoglobina.

Nella Tavola qui annessa sono date le immagini spettroscopiche fornite dall'ossiemoglobina e suoi derivati e in soluzione più o meno concentrata. Se la soluzione di sangue o di ossiemoglobina è troppo concentrata non si vedono le due bande scure (in D e in E) caratteristiche dell'ossiemoglobina, ma se ne vede una sola molto larga (Spettro n. 8) che occupa quasi tutto lo spettro eccetto il rosso e specialmente occupa il posto da D a E; però se la soluzione è diluita si vedono nettamente due bande nere, una più larga vicino E e una meno larga ma più intensa vicino alla riga D. Anche in soluzione molto diluita si osservano le due bande.

Spettro 1. — Spettro solare da A a H.

Spettri 2-8. — Spettri dell'ossiemoglobina o del sangue rosso di tutti gli animali vertebrati e di alcuni non vertebrati. Per avere questi spettri si
gono i cristalli d'ossiemoglobina nell'acqua dis
o nelle soluzioni di soda; come anche può serv
soluzione acquosa di sangue.

In tutti i casi si impiega un ematinometr
esatta distanza di 1 cm. dal piano parallelo.

Spettro 2. — La soluzione contiene circa
0,01 % di emoglobina.

Spettro 3. — Id. id.	. . . .	0,04 %
» 4.	. . . .	0,09 »
» 5.	. . . .	0,18 »
» 6.	. . . .	0,37 »
» 7.	. . . . . .	0,6-0,7 »
» 8.	. . . .	0,8 »

Spettro 9. — *Emoglobina*; ossiemoglobina
di ossigeno detta impropriamente emoglobina ri

Spettro 10. — *Ematoidina*. Un estratto co
roformio dai corpi lutei dell'ovario della vacca

Spettro 11. — *Ematina, ematina ridotta.*
nuta per riscaldamento di soluzione alcali
ossiemoglobina con solfuro di potassio o per
damento del sangue con potassa, ecc.

Spettro 12. — *Emoglobina cianidrica.*

Spettro 13. — *Emoglobina con biossido di*

Spettro 14. — *Emoglobina ossicarbonica* (c
sido di carbonio).

Spettro 15. — *Soluzione acquosa di fucsin*

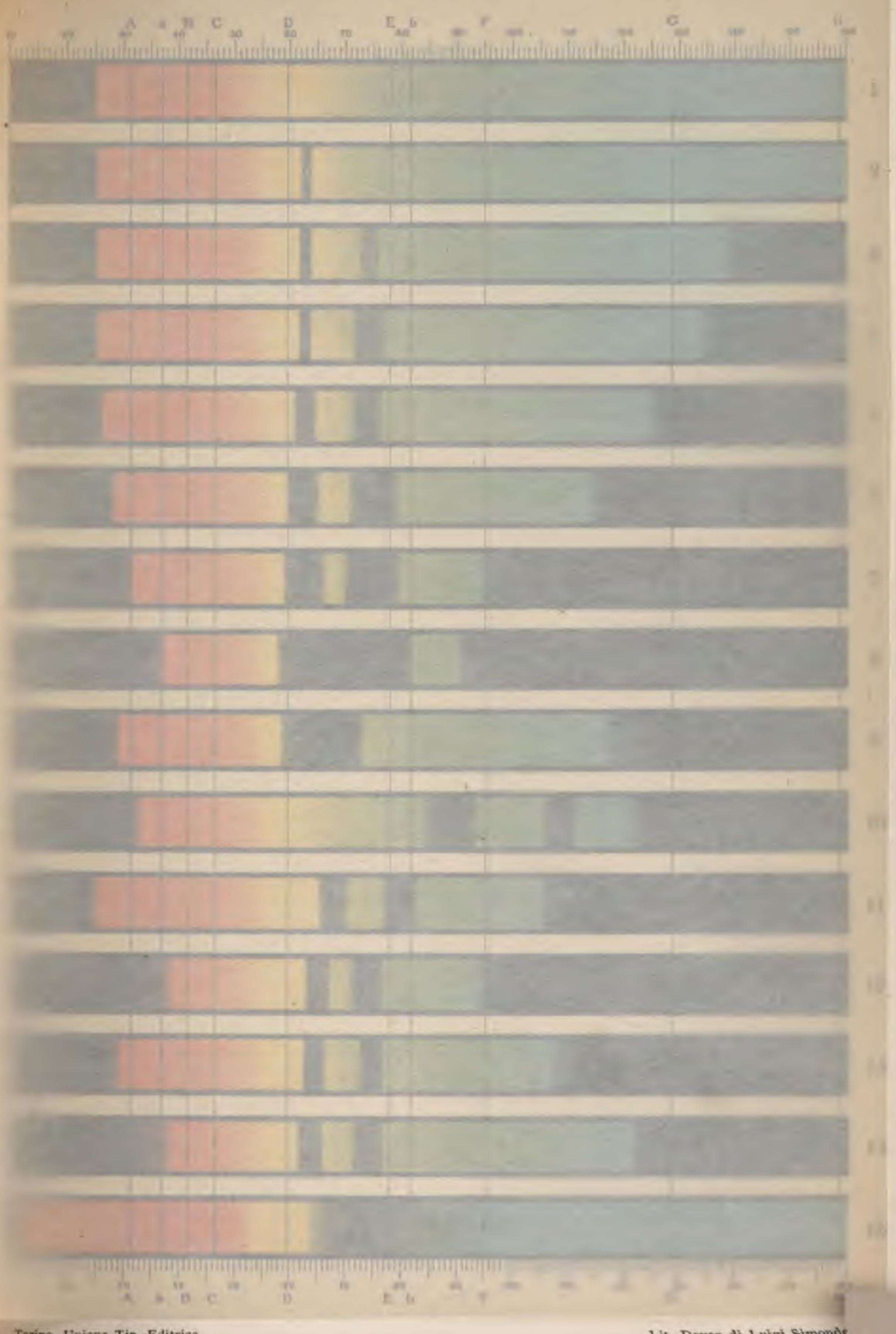
L'ossiemoglobina funziona come acido debo
rossa il tornasole ed è più solubile negli alcali e
nati alcalini diluiti che non nell'acqua; queste
zioni sono meno alterabili che quelle nell'acqua

L'ossiemoglobina per l'azione degli acidi d
del ferricianuro di potassio, del permanganato
sico si trasforma in *metaemoglobina*, che è un
posto ben definito cristallizzato che ha la
composizione dell'ossiemoglobina ma è molt
stabile; dalla metaemoglobina non si può più es
l'ossigeno col vuoto nè con una corrente di gas i
anche l'ossido di carbonio non ne scaccia più
geno. Questa modificazione isomera o polin
dell'ossiemoglobina si forma in molte circost
si trova nel sangue quando si amministrano
medicamenti, come il clorato di potassio, i n
l'acido pirogallico, ecc.; si forma per l'azion
jodo, dell'ozono, del permanganato, sull'oss
globina. Rapidamente si ottiene la metaemogl
in soluzione aggiungendo a del sangue diluiti
una traccia di acido acetico ed alcune goccie d
fresca soluzione di ferricianuro potassico.

La *metaemoglobina* è solubile nell'acqua,
alcali e negli acidi diluiti, insolubile nell'alcol
l'etere; come l'ossiemoglobina può essere d
posta in ematina e una materia albuminoide.

Cogli agenti riduttori, quali il solfuro di amm
la metaemoglobina si riduce in emoglobina la
può assorbire ossigeno e dare di nuovo la ossi

TAVOLA SPETTROSCOPICA



Torino, Unione Tip.-Editrice. Lit. Doyen di Luigi Simonde

L'ossido di carbonio non vi ha azione. Col l'azoto dà la emoglobina ossiazotica.
o Nencki e Sieber dall'ossiemoglobina col-soluto e a temperatura verso 0°, si ha la *lobina*, che ha la stessa composizione del-globina, ma è più stabile.
- L'emoglobina od ossiemoglobina è stata come medicamento ferruginoso.
i in commercio in forma di polvere cristal-lor rosso pallido che all'aria diventa di co-ntenso trasformandosi in metaemoglobina. lcuni questa polvere è solubile in p. 8-10 in p. 5-10 di alcol, nella glicerina, nel Sotto il nome di *Haemogoblinum liquidum* commercio una soluzione di p. 1 di emo- p. 1 d'acqua e p. 0,4 di glicerina; si pre-*'inum Haemoglobini* con gr. 30 *Haemoglo-i albi* gr. 1000; anche in forma di pillole.

a: (da αἷμα, *sangue*) $C^{32}H^{32}N^4FeO^4$ o se-ri: $C^{34}H^{34}N^4FeO^5$. — L'ematina è il com-uginoso che si ottiene per decomposizione emoglobina, dell'emoglobina e della meta-a. Si rinviene nei travasi sanguigni antichi, nel tubo digerente quando si sono presi contenenti sangue; il succo gastrico ed il icreatico decompongono l'emoglobina.
il (1824) diede il nome di *ematosina* alla olorante del sangue che Hunefeld nel 1827 *ematina;* ma Le Canu (1830) e poi gli ici conservarono il nome di *ematosina*. Ora rano come identiche l'antica ematosina e la

ina è una polvere amorfa nero-azzurrastra, nell'acqua, alcol ed etere. È solubile nel-calina, così pure nell'alcol e nell'etere in degli alcali e degli acidi. Può essere scal-0° o 200° senza alterarsi. Calcinata, for-5 % di Fe^2O^3 pari a 8,8 % di Fe. Trat-natina coll'acido solforico concentrato si di ferro ed *ematoporfirina*, che è una pol--violacea:

$$C^{34}H^{34}N^4FeO^5 + H^2SO^4 + O =$$
$$= C^{34}H^{34}N^4O^5 + FeSO^4 + H^2O.$$

rogeno nascente svolto dallo stagno ed idrico l'ematina si trasforma in *essaidro-irina:* $C^{34}H^{40}N^4O^5$.

Cloridrato di ematina: $C^{34}H^{34}N^4FeO^5.HCl$ eyler). — Secondo Nencki e Sieber sarebbe un composto di una sostanza: FeO^3 detta *emina*, con H^2O, e quindi per si avrebbe: $C^{32}H^{32}N^4FeO^4$, ed il suo *clo-* $C^{32}H^{30}N^4FeO^3HCl$. Secondo Hoppe-Seyler sarebbe inesatto.
o le ricerche di Kuster (1896), i cristalli hanno una composizione diversa secondo il modo di preparazione. Secondo alcuni la trasformazione dell'emina: $C^{32}H^{31}ClN^4FeO^3$ in ematina: $C^{32}H^{31}(OH)N^4FeO^3$ avverrebbe per sostituzione del cloro con un ossidrile; l'ematina sarebbe una specie di alcol terziario e l'emina il suo etere cloridrico.

Si ottiene questo composto cristallizzato sciogliendo a caldo l'ematina nell'alcol contenente acido cloridrico e lasciando raffreddare. Questi bei cristalli furono ottenuti prima dal Teichmann (V. pag. 332) scaldando il sangue con acido acetico glaciale e un poco di cloruro di sodio.

Per preparare l'emina Schalféeff (1886) opera nel modo seguente. Si scaldano a b. m. sino ad 80° quattro volumi d'acido acetico glaciale e poi si aggiunge un volume di *sangue defibrinato* e passato per pannolino; si lascia raffreddare a 55°-60°, poi si continua a scaldare sino a che la miscela abbia raggiunta la temperatura primitiva dell'acido e si lascia raffreddare. La separazione dell'emina incomincia appena si cessa il riscaldamento ed è completa dopo ore 10-12; si decanta il liquido, si lavano i cristalli per decantazione con vol. 5-6 di un'acqua fredda, prima in un cilindro, poi sul filtro, infine si lavano con alcol e con etere. Non si ottengono mai meno di gr. 5 di emina per chilogramma di sangue. Secondo Lagorio i cristalli di emina sono *triclini*. Sono insolubili nell'acqua, negli acidi diluiti, nell'alcol, etere, cloroformio. L'acido acetico glaciale li scioglie a caldo. Cogli alcali si scompongono dando un cloruro alcalino ed ematina.

I cristalli di emina secchi sono assai stabili, resistono all'azione dell'aria ed anche alla temperatura di 200°. Cogli acidi bromidrico e jodidrico si hanno composti simili all'emina.

Ematina ridotta. — Se si tratta l'ematina con soda e un agente riduttore quale il solfuro di sodio perde dell'ossigeno come l'ossiemoglobina e si trasforma in *ematina ridotta;* sostanza questa che è caratterizzata allo spettroscopio da una sola banda di assorbimento il cui mezzo coincide colla riga D; agitata all'aria l'ematina ridotta si trasforma di nuovo in ematina. L'ematina ridotta può come l'emoglobina combinarsi coll'ossigeno e anche con CO e NO, ma queste ultime combinazioni sono meno stabili che il composto ossigenato.

Ematoidina. Pigmenti biliari. — I pigmenti precedenti possono essere trasformati in pigmenti biliari; ad esempio l'ematoporfirina, l'emina e l'ematina con zinco ed acido cloridrico si trasformano in *idrobilirubina:* $C^{32}H^{40}N^4O^7$.

Virchow già da lungo tempo (1847) aveva trovato nei vecchi versamenti sanguigni di focolari apoplettici una sostanza in bei cristalli rombici rossi (fig. 165) che denominò *ematoidina* (da αἱματοειδής, *simile al sangue*) e che fu poi riconosciuta priva di

ferro ed identica colla *bilirubina:* $C^{32}H^{36}N^4O^6$. Se in un animale si inietta il proprio sangue sotto la pelle oppure se si osserva il sangue delle ecchimosi sottocutanee si osserva che l'emoglobina è scomparsa ed è trasformata in bilirubina ed altre materie coloranti della bile.

I cristalli di ematoidina erano una volta denominati anche *cristalli di ematina.*

Fig. 165. — Cristalli di ematoidina.

2) **Glicoproteidi. Mucina.** — Fra i glicoproteidi il più importante è la *mucina* che trovasi nelle glandule mucose e nel muco, il quale deve la proprietà di essere viscoso e filante appunto alla mucina.

Questa sostanza è assai diffusa nell'organismo, trovasi nelle glandule salivari, nella sinovia, in molti tumori, ecc. La mucina che trovasi nella bile, e quella che in abbondanza costituisce il corpo delle lumache, sembrano diverse dalla precedente.

La vera mucina si estrae dalle glandule salivari. Sostanza incolora, insolubile nell'acqua colla quale però si rigonfia molto. Ha lieve reazione acida. È insolubile nell'alcol. Si scioglie nella potassa diluita, nell'acqua di calce e nei carbonati alcalini; queste soluzioni sono filanti, viscose e dibattute fanno schiuma, ma non coagulano col calore; queste soluzioni precipitano cogli acidi ed il precipitato è solubile in un eccesso di acido minerale ma non nell'acido acetico. La mucina dà la maggior parte delle reazioni delle materie albuminoidi, però non precipita col ferrocianuro di potassio ed acido acetico, nè coll'acido nitrico.

La mucina fatta bollire cogli acidi minerali o cogli alcali diluiti oppure per l'azione del vapor d'acqua sovrariscaldato si decompone in una materia albuminoide e in un idrato di carbonio: $C^6H^{10}O^5.H^2O$ denominato *gomma animale* da Landwehr; questo idrato di carbonio fatto bollire a lungo cogli acidi diluiti fornisce uno zucchero riduttore ma non fermentiscibile.

La *mucina della bile,* che ha quasi tutte le proprietà della vera mucina fatta bollire cogli acidi, non dà idrato di carbonio; inoltre precipita coll'acido acetico e ferrocianuro di potassio e coll'acido nitrico.

La *mucina delle lumache* si distingue dalle precedenti perchè bollita cogli acidi diluiti dà dell'*acroglicogeno* il quale successivamente cogli acidi o colla saliva o colla diastasi dà del *glucosio ordinario.*

Pseudomucine. — In alcuni liquidi patologi, come nelle cisti ovariche, nei liquidi ascitici e pleuritici, ecc., esistono delle sostanze che comunicano al liquido le proprietà di essere filante, viscoso e di far schiuma, ma che non sono vere mucine; anch'esse però cogli idratanti dànno una sostanza riduttrice.

Il liquido dell'ascite secondo Hammarsten contiene due sostanze: la *mucoide* e la *mucialbumosi* che hanno i caratteri delle albumosi o propeptoni.

La cosidetta *metalbumina* o *pseudomucina* fu estratta da Scherer da liquidi di cisti ovariche, mediante precipitazione coll'alcol. È solubile nell'acqua e non è precipitata dall'acido acetico.

Fra le sostanze mucoidi si deve annoverare la *paraalbumina* che Scherer trovò nelle cisti dell'ovaja. È una sostanza filante, densa; forma de' fili lunghi anche 30 cm. Precipita coll'alcol ma il precipitato si ridiscioglie a poco a poco nell'acqua calda. Si scioglie nell'acqua in causa della alcalinità, ma se nella soluzione molto diluita si fa passare una corrente di anidride carbonica, precipita.

Questa sostanza fu esaminata da vari chimici quali Haerlin, Ploz, Obolenski, Hoppe-Seyler e Eichwald; ma pare sia una mescolanza di mucoide e di albumina (Hammarsten).

Ovomucoide. — L'*ovomucoide* fu scoperto da Mörner nel bianco d'ovo (1893). È una sostanza bianca che si riduce facilmente in polvere alquanto igroscopica e che contiene (Mörner, Zanetti, 1897):

$$C = 48{,}74\text{-}48{,}94, \quad H = 6{,}90\text{-}6{,}94$$
$$N = 12{,}46\text{-}12{,}65, \quad S = 2{,}22\text{-}2{,}20.$$

L'ovomucoide fatto bollire con acido cloridrico si decompone dando della *glucosamina* e una parte dello solfo è eliminata in forma di acido solforico (Zanetti). Una sostanza molto simile o identica si trova nello siero del sangue.

3) **Nucleoproteidi.** — Questo gruppo comprende le vere *nucleine* e le *nucleoalbumine* o *caseine* di cui la principale è la *caseina del latte.*

Nucleoalbumine. — Sono sostanze albuminoidi che trovansi nei nuclei delle giovani cellule animali e vegetali, nel polline, nel latte, nei batteri, nei globuli bianchi, ecc., e che possono sdoppiarsi in albuminoidi diversi e in nucleine.

Sono sostanze insolubili, che coll'acqua si rigonfiano come l'amido; questa soluzione o pseudo-soluzione non coagula col calore, è neutra e un poco viscosa.

Per l'azione del succo gastrico o della pepsina cloridrica le nucleoalbumine si scindono in albuminoide, che è poi trasformato subito in peptone,

n una sostanza fosforata, insolubile negli acidi e olubile negli alcali detta *nucleina* e variabile se-ondo l'origine.

Caseine. — Esistono, pare, in due modificazioni, a *caseina del latte* e la *caseina delle piante* o *le-umina*. Questi proteidi che sono in fondo anch'esse ucleoalbumine, coagulano col presame o caglio *labferment*), mentre le albumine in queste condi-ioni non coagulano.

Le caseine sono fosforate e per l'azione della epsina si scompongono dando una *pseudonucleina* *paranucleina*.

Ricordiamo qui che le pseudonucleine sono so-tanze amorfe, fosforate, insolubili nell'acqua e negli cidi diluiti, solubili invece negli alcali diluiti e ànno le reazioni degli albuminoidi; le pseudonu-leine fatte bollire con gli acidi non dànno basi xan-iniche, il che li distingue dalle nucleine propria-nente dette.

Le nucleoalbumine non sono solubili nelle solu-ioni dei sali neutri, si sciolgono invece, a differenza lelle mucine, nell'acido acetico.

Le nucleoalbumine sono tutte insolubili nell'acqua e si sciolgono facilmente in poco alcali, e questa so-uzione, che ha reazione neutra o lievemente acida, non coagula per l'ebollizione.

Caseina del latte. — La caseina è la materia al-buminoide più importante e più abbondante che trovasi nel latte e vi resta in parte sciolta allo stato di al-buminato alcalino. Non è ancora ben dimostrato che la caseina si trovi nel sangue, nel giallo d'ovo, ecc., come vogliono alcuni.

La caseina pura si ottiene diluendo molto il latte con acqua e acidulandolo con poco acido acetico di-luito; il precipitato lavato bene con acqua, alcol ed etere deve essere ridisciolto in soda diluita, poi di nuovo precipitato con acido acetico diluito e lavato bene successivamente con acqua, alcol ed etere.

È una massa bianca fioccosa che quando è secca è un poco gialla. La caseina è insolubile nell'acqua e nel cloruro di sodio ma invece è facilmente solu-bile se allo stato fresco si aggiunge all'acqua un poco di acido cloridrico o di soda.

Le soluzioni di caseina all'ebollizione coagulano quasi nulla come il latte, ma si forma una sottile pellicola alla superficie. Invece per l'azione degli acidi diluiti o del presame, specialmente verso 50°-60° a caseina è precipitata.

La caseina sarebbe una nucleoalbumina a carat-ere fortemente acido che si trova nel latte allo stato li sale calcico neutro (Hammarsten, Söldner).

La caseina pura del latte ottenuta da Hammarsten aveva la composizione:

$$C = 52{,}96, \quad H = 7{,}05, \quad N = 15{,}65$$
$$S = 0{,}75, \quad P = 0{,}84, \quad O = 22{,}78.$$

Sulla caseina si troveranno altre notizie in *Latte*.

Sodiocaseina o *caseina sodica*. — Se la caseina re-centemente precipitata dal latte e ben lavata si tratta con soluzione di soda sino a che arrossa la fenolfta-leina poi si evapora nel vuoto sino a secco, fornisce una massa giallo-brunastra che è stata raccomandata come materia alimentare.

Caseinato d'argento o *argonina*. — La soluzione del corpo precedente dà col nitrato d'argento un precipitato bianco, polverulento, poco solubile nel-l'acqua, che è stato raccomandato come antisettico sotto il nome di *argonina*.

Legumina o *caseina vegetale*. — Non ha impor-tanza per la Medicina e Farmacia.

Nucleine. — La prima nucleina fu trovata da Miescher (1874) nei globuli del pus, poi furono trovate altre sostanze simili nel giallo d'ovo, nello sperma, nel cervello, nella caseina del latte, nel lievito di birra, nei grani oleosi, nelle cellule vege-tali, ecc. Preesistono, pare, nell'organismo, in combinazione con un albuminoide, allo stato di nucleoalbumina.

Le nucleine hanno una composizione assai diversa secondo l'origine; non solo, ma una stessa nucleina analizzata da vari autori ha dato risultati assai diversi.

Le nucleine sono sostanze solforate e fosforate. La quantità di fosforo può variare da 2 a 10 % se-condo l'origine della nucleina. Nella nucleina del giallo d'ovo Bunge trovò 5,1 % di fosforo e Miescher 6,7-7,1 %; nella nucleina del lievito Hoppe-Seyler trovò 2,6 % di fosforo mentre Kossel ne trovò 6,2 %. Bastano questi numeri per far vedere come siamo ancora incerti sulla composizione di queste sostanze.

Per estrarre queste sostanze si dà il metodo se-guente: si esaurisce la sostanza, ridotta in polpa, suc-cessivamente con acqua fredda, con alcol e con etere, poi il prodotto così esaurito si mette a digerire a 40° con una soluzione di pepsina nell'acido cloridrico all'1 ‰ per rendere solubili le materie albumi-noidi; la nucleina rimane come residuo; si lava ancora con acido cloridrico all'1 ‰, poi con acqua, alcol ed etere ed infine si secca.

La *nucleine* sono polveri amorfe, bianche o gial-lognole, pochissimo solubili nell'acqua, insolubili nell'alcol e nell'etere, ciò che le distingue dalle *lecitine;* sono insolubili anche negli acidi diluiti. Hanno reazione decisamente acida e si sciolgono negli alcali diluiti e nei carbonati alcalini dando sali solubili.

Per l'azione prolungata dell'alcol sono quasi coa-gulate e non si sciolgono più negli alcali.

Il succo gastrico ed il succo pancreatico agiscono lentamente e poco sulle nucleine e secondo alcuni l'assorbimento delle nucleine dei nostri alimenti è

molto incerto; una grande quantità di nucleina ingerita si ritrova nelle feci.

Le nucleine si possono essenzialmente dividere in due gruppi: 1° le *nucleine vere* le quali per l'azione prolungata degli acidi o degli alcali diluiti dànno una albuminoide, dell'acido fosforico ed una base xantinica od acido urico (xantina, adenina, guanina, ipoxantina, acido urico); 2° le *paranucleine*, quali la nucleina estratta dalla caseina e l'ematogeno di Bunge, che si scompongono per ebollizione cogli acidi o cogli alcali diluiti in acido fosforico e in un albuminoide (acido-albumina od alcali-albumina).

Secondo Liebermann le nucleine contengono l'acido metafosforico e non l'acido fosforico ordinario o tribasico.

Secondo Bunge esaurendo il giallo d'ovo con alcol ed etere, poi col succo gastrico si ha una *nucleina ferruginosa* che denomina *ematogeno* perchè sarebbe il generatore dell'emoglobina. L'ematogeno ha la composizione:

C	= 42,11
H	= 6,08
N	= 14,73
O	= 31,05
S	= 0,55
P	= 5,19
Fe	= 0,29

Secondo Bunge l'ematogeno è combinato colla vitellina del giallo d'ovo sotto forma di nucleoalbumina.

Ricordiamo che Zaleski ha estratto una nucleina *ferruginosa* dal fegato e la denominò *epatina* ed un'altra nucleina ferruginosa fu estratta dall'embrione dell'orzo germogliato.

Una sostanza ferruginosa simile all'*ematogeno di Bunge* è la *ferratina* di Marfori e Schmiedeberg.

La *ferratina* è descritta nel *Commentario*, vol. II, parte 1ª.

Acidi nucleinici. — Altmann (1889) dà questo nome a composti organici fosforati che ottengonsi per sdoppiamento delle nucleine e contengono più fosforo che non le nucleine stesse. La quantità di fosforo è di circa 9,5 %. Contengono poco solfo; se furono purificati dagli albuminoidi non contengono solfo. Allo stato secco sono in forma di polvere bianca, che arrossa il tornasole; scaldati sviluppano molta ammoniaca e lasciano poca cenere. Si sciolgono facilmente negli alcali e nell'acqua ammoniacale, da cui non precipitano coll'acido acetico, ma bensì con un lieve eccesso di acido cloridrico od altro acido minerale, specialmente per aggiunta di alcol. Gli acidi nucleinici precipitano in soluzione acida l'albumina e l'albumosi in modo sensibilissimo. Questi precipitati sono, secondo l'autore, ciò che sino ad ora si considerò nucleine.

Egli preparò gli acidi nucleinici dal lievito, dal timo di vitello, dal giallo d'ovo, dallo sperma del salmone.

Gli acidi nucleici scaldati con acido solforico diluito si sdoppiano in acido fosforico e in basi xantiniche, ma non tutte ad un modo:

L'acido nucleico dello sperma del salmone dà acido fosforico e protamina: $C^{19}H^{21}N^{5}O^{3}$;

L'acido nucleico del timo dà acido fosforico e adenina;

L'acido nucleico del testicolo dà acido fosforico, adenina, xantina e ipoxantina;

L'acido nucleico del lievito dà acido fosforico, guanina, adenina mescolate con un idrato di carbonio.

All'acido nucleico della glandola timo che fornisce solamente acido fosforico e adenina fu dato il nome di *acido adenilico*.

Usi. — Le nucleine hanno oggi, pare, una importanza (?) terapeutica. Horbaczewski ha osservato che le nucleine sono dotate di proprietà piretogene molto energiche e che provocano una iperleucocitosi intensa. Il sangue iperleucocitico defibrinato estratto da un animale che ha ingerito delle nucleine ha proprietà battericide più energiche che il sangue normale dello stesso animale. Pare che le nucleine nelle malattie infettive aiutino potentemente a combattere i batteri patogeni.

Alcune di queste nucleine si preparano nelle fabbriche dei prodotti chimici.

In pratica si sono usate:

La *nucleina del lievito di birra* che contiene in maggior parte acido nucleinico e degli albuminati con idrati di carbonio. È una polvere grigio-biancastra solubile negli alcoli.

La *nucleina Horbaczewski*, ottenuta dalla pasta splenica digerita con pepsina e acido cloridrico; è anch'essa una polvere grigio-bruna solubile negli alcali.

La *nucleina sodica*, è una polvere biancastra in gran parte solubile nell'acqua.

Mourek prepara una soluzione di nucleina per iniezione sottocutanea nel modo seguente:

Nucleina splenica . . . . gr. 0,5
si scioglie, triturando, in:
Acqua . . . . q. b.
poi si aggiunge:
Fenolo . . . . gr. 0,5
Acqua distillata . . . . sino a cm³ 100

e si filtra. 1 gramma di questa soluzione contiene gr. 0,005 di nucleina. Se ne inietta prima ½ cm³ poi cm³ 1 al giorno. La dose *maximum* usata fu di gr. 0,060 cioè 12 iniezioni.

Si fanno le iniezioni nella regione intercapsulare con tutte le precauzioni dell'antisepsi. Non si ha reazione locale infiammatoria.

all'interno in cartine di grammi 0,5 e rno.

na splenica . . . . gr. 5
ro puro . . . . . » 10
gine di gomma . . . . q. b.
20 tavolette o pastiglie, di cui se ne al giorno.

stone è un albuminoide che pare la parte ittiva dei leucociti e si può ottenere dal glandole linfatiche.

lvere bianca, solubile nell'acqua, negli i alcali.

Gruppo III.

nti-albuminoidi e Fermentazioni.

› delle fermentazioni ha una grande per spiegare molti fenomeni chimici che lentro l'organismo animale; nel quale), anche normalmente, tanto delle fer-dovute a batteri o fermentazioni con urati, quanto, e più, delle fermentazioni chimiche dovute a fermenti amorfi o

ntazioni sono reazioni chimiche com-hanno luogo per l'azione di sostanze, *nti*, su altre sostanze (dette sostanze *ili*) scomponendole, senza che essi ·menti, prendano parte ai prodotti di ne; basta la loro presenza per produrre ione. Agiscono in piccolissima quantità ı quantità di sostanza fermentiscibile. lividere i fenomeni fermentativi in due mentazioni prodotte da *fermenti orga-nizzati* o *figurati* (batteri, schizomiceti, muffe) e fermentazioni prodotte da *fermenti non figurati*, *amorfi* o *fermenti chimici* detti anche *enzimi* o *zimasi*. In fondo poi tutte le fermentazioni sono dovute a fermenti chimici.

Benchè nell'organismo, come nello stomaco e nell'intestino, vi siano anche normalmente molti batteri ed abbiano luogo delle fermentazioni ed anche dei fenomeni putrefattivi, noi non possiamo entrare in questo argomento e dobbiamo limitare il nostro breve cenno ai fermenti amorfi o enzimi che trovansi anch'essi nell'organismo, diffusissimi, ed hanno una importanza grande anche come medicamento. Qui osserviamo solamente che, secondo la nostra convinzione, si era sulla giusta via della spiegazione meccanico-chimica dei fenomeni delle fermentazioni in generale, colla teoria di Liebig ed oggi, dopo i classici lavori di Cagnard-Latour, Schwann, Schulze, Schmidt e principalmente di Pasteur (1), e di tutti coloro che si sono occupati delle fermentazioni in cui sono presenti esseri viventi, si torna dai *chimici* alla antica teoria; e giustamente, perchè anche per il biologo e pel naturalista i fenomeni di fermentazione sono essenzialmente fenomeni meccanico-chimici e sarà solamente dal profondo studio chimico di essi che si potrà un giorno avere una idea della vera loro essenza. Il dire che la fermentazione è correlativa ad un fenomeno fisiologico, vitale, ecc., non spiega nulla. L'individuo non è che un aggregato di cellule: il dire dunque che la fermentazione è dovuta ad un batterio è come dire che nello stomaco o nell'intestino degli animali superiori hanno luogo fenomeni fermentativi. Ma è appunto nelle cellule che avvengono le reazioni chimiche ed è il modo con cui avvengono queste reazioni

---

r Luigi nacque nel 1822 in Dôle e morì ·-l'Étang presso Parigi nel 1895. Passò ı ad Arbois ove suo padre era conciatore requentò il liceo di Besançon e a 21 anni, trò nella Scuola Normale Superiore di i, messosi in relazione col mineralogo i occupava di Cristallografia e Chimica Gli studi sui tartrati lo condussero alla la *dissimetria molecolare;* egli notò una stretta tra l'*emiedria* e la *polarizza-ria*. Egli si accorse che i tartrati erano l i paratartrati no, mentre come aveva l Biot i primi sono destrogiri ed i se-leviano. Pasteur osservò che tutte le hanno potere rotatorio sono emiedriche. › a fondo il paratartrato sodico-ammo-artrato sodico-ammonico, s'accorse che stalli del tartrato avevano faccie emie-nello stesso senso, i cristalli del paratar-no faccie a destra e a sinistra; con enza separò meccanicamente i cristalli destra da quelli emiedrici a sinistra, trovò i primi destrogiri ed i secondi levogiri; poi prese pesi eguali delle due sorta di cristalli e la loro mescolanza era *inattiva* alla luce polarizzata. Questa è la capitale scoperta di Pasteur. Stabilì l'esistenza di quattro acidi tartarici fisicamente isomeri. Scoprì inoltre l'alcol amilico inattivo, un acido malico inattivo e riconobbe che l'acido aspartico di Dessaigne era pure inattivo.

Pasteur fu condotto allo studio delle fermentazioni dall'aver osservato che l'alcol amilico di fermentazione è una miscela di alcol amilico inattivo e sinistrogiro. Egli volle vedere quale influenza avesse il fermento sulla formazione dei due alcoli amilici isomeri.

Il suo primo lavoro sulle fermentazioni fu la *Mémoire sur la fermentation appelée lactique* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 1858 [3], t. 52, pag. 405), letta all'Accademia delle Scienze il 30 novembre 1857.

Gli studi sulla fermentazione alcolica e sulle altre fermentazioni lo condussero alle ricerche sulla Batteriologia, sull'attenuazione dei virus e a tutte le altre ricerche che più direttamente interessano la Medicina.

che bisogna ricercare. Lo studio dei numerosi fermenti chimici così diffusi nelle piante e negli animali sarà quello che porterà maggior luce anche nelle altre fermentazioni apparentemente più complicate che hanno luogo coll'intervento di esseri viventi. È l'azione chimica di contatto; è il modo di agire di una traccia di sostanza più o meno alterabile, su un'altra sostanza, che bisogna studiare. Non è che col progresso della Chimica pura che si potranno risolvere queste questioni. Volere circoscrivere la scienza nei dogmi, è errore grave. Si era anche detto dal Pasteur che non si potranno mai ottenere composti chimici artificiali dotati di *potere rotatorio* e che il potere rotatorio era proprio solamente di sostanze prodotte dalla natura; ora invece conosciamo un immenso numero di sostanze destrogire, sinistrogire, inattive per compensazione che possiamo senza molta difficoltà preparare nei nostri laboratori.

Il fatto recentemente osservato da Büchner di un enzima nel lievito di birra che ha la proprietà di produrre la fermentazione alcolica negli zuccheri, se si conferma, ha grande importanza.

Del resto conosciamo molte reazioni chimiche che sono promosse dalla presenza di piccole quantità di sostanze; sostanze che in fondo fanno l'ufficio di fermenti. Tale è l'acido solforico nella eterificazione (p. 1 di acido che produce più di p. 600-800 di etere), l'acido nitroso nella formazione dell'acido solforico, la formazione dell'ossamide dal cianogeno per la presenza di traccie di aldeide, la presenza di piccolissime quantità di jodo per facilitare la clorurazione di molte sostanze aromatiche, la scomposizione dell'ipoclorito di calcio per l'azione di una traccia di ossido di cobalto, ecc., ecc. Queste si possono dire vere fermentazioni; di alcune si è trovata la spiegazione nel modo di agire di quelle traccie di sostanze che promuovono la decomposizione, ma di altre ancora non si conosce.

Fermenti chimici o non figurati o diastasici. — Sinonimia: *Diastasi*, *Enzimi*, *Zimasi*, *Fermenti diretti*, *Fermenti solubili*.

Kirchhoff (1811) e Dubrunfaut (1823) osservarono che l'orzo germogliato è capace di saccarificare l'amido; la sostanza capace di produrre questa trasformazione fu poi isolata da Payen e Persoz nel 1833 e la denominarono *diastasi* (da διάστημι *separo*, ossia da διὰ *fra* e ἵστημι *pongo*); nel 1836 Schwann scoprì la *pepsina* che è l'agente principale della digestione stomacale; nel 1837 Liebig e Wöhler scoprirono l'*emulsina* o *sinaptasi* la quale è capace di scomporre l'amigdalina e altri glucosidi, nel tempo stesso Leuchs riconosceva nella saliva un principio capace di saccarificare l'amido, principio che fu poi da Miahle (1845) denominato *diastasi salivare*, che è la *ptialina* di Berzelius (1840). D'allora in poi si scoprirono molte di queste sostanze che in soluzione nell'acqua ed in piccolissima quantità sono capaci di scomporre altre sostanze. Per analogia colla diastasi dell'orzo tutti questi fermenti si denominarono *diastasi*. Da alcuni si denominarono *Zimasi* da ζύμη, *fermento*, e da altri anche *Enzimi* da Εν, *in*, *dentro*, e ζυμόω, *in fermento*. Il nome di *enzimi* è molto usato.

Gli enzimi sono sostanze azotate, amorfe, incolore, polverulenti, solubili nell'acqua. Fatte bollire con acqua perdono il loro potere fermentativo. La loro soluzione acquosa precipita coll'alcol, ma il precipitato si ridiscioglie nell'acqua. Precipitano col bicloruro di mercurio, coll'acetato neutro e coll'acetato basico di piombo; questi precipitati decomposti con acido solfidrico forniscono l'enzima solubile non alterato e che conserva le sue proprietà anche come fermento. Pare però che le diastasi pure non precipitino cogli acetati neutro e basico di piombo. Trattengono con molta tenacia le materie albuminoidi e queste sono poi causa della precipitazione.

Gli enzimi sono insolubili nell'etere e cloroformio, si sciolgono nella glicerina. Scaldati si decompongono sviluppando ammoniaca ed odore di corno bruciato. La loro soluzione acquosa o non intorbida od appena per l'azione del calore. La loro soluzione acquosa precipita cogli acidi cloridrico e nitrico, ma il precipitato si ridiscioglie con eccesso di reattivo; precipitano col ferrocianuro di potassio ed acido acetico, coll'acido metafosforico, coll'acido picrico, col tannino, ecc. Col reattivo Millon si colorano in rosa, col solfato di rame e potassa dànno la reazione dei peptoni. Secondo Lintner però la diastasi pura non dà la reazione del biuret.

Non tutti gli enzimi dànno tutte le reazioni sovraccennate.

Gli enzimi o diastasi agiscono in generale come *idratanti*, cioè per *idrolisi*; trasformano ad esempio l'amido in destrina e zucchero, l'albumina in peptone, il saccarosio in zucchero invertito, i grassi in glicerina e acidi grassi, ecc. Ma non agiscono solamente come idratanti come si credeva una volta; si conoscono oggi degli enzimi che agiscono come *ossidanti* e sono detti *ossidasi*; se ne conosce uno che produce la fermentazione *alcolica* degli zuccheri, altri che producono *fosforescenza*.

Interessante è osservare che mentre abbiamo dei fermenti amorfi intercellulari come il cosidetto istozima che nei reni e nel sangue, come anche nel fegato, hanno la proprietà di scomporre i grassi ed altre sostanze eteree per idrolisi, negli stessi organi od in organi affini si hanno dei fermenti che agiscono in senso opposto, cioè per *sintesi*, come *disidratanti*. Mentre ad es. si ha nei reni un fermento che scompone (Minkowski) l'acido ippurico in glicocolla e acido benzoico, queste due sostanze, passando col sangue attraverso ai reni, si ricombinano per dare acido

el fegato vi è un fermento che trasforma
$C^6H^{12}O^6$ in glicogeno: $(C^6H^{10}O^5)^n$.
mo riassunto nel Quadro a pagg. 266-267
imi principali conosciuti, divisi in tanti
ndo il genere di reazione che producono.
già detto che gli enzimi agiscono in
quantità; ed invero Soxhlet preparò
così attivo che in 40 minuti a 35° coa-
00 volte il suo peso di latte; ma è da
uel presame non conteneva che 8,1 %
organica, la quale quindi coagulerebbe
lte il suo peso di latte; non solo, ma
% di materia organica non contiene che
nima di vero fermento, per cui questo
ti milioni di volte il suo peso di latte.
Petit p. 1 di pepsina pura digerisce
di fibrina.
notare che ogni enzima produce un dato
eazioni; ad esempio gli enzimi che pep-
li albuminoidi non saponificano i grassi,
no l'amido, ecc., e viceversa. Sono già
nodo di agire gli enzimi di un medesimo
esempio l'emulsina idrolizza molti glu-
dalina, salicina, florizina, ecc.) ma non
o la sinalbina che sono invece decom-
rosina, la quale alla sua volta non agisce
lina, ecc.; l'invertina del lievito che in-
accarosio non agisce sull'amido.
tenere come regola generale che quando
produce reazioni su composti chimici
liversa è indizio che è una miscela di più
ne ad esempio il fermento pancreatico.
oi essere tenute in grande considerazione
di **Fischer**: *Sull'analogia di struttura
il fermento e la sostanza fermentiscibile.*
i che per idrolisi trasformano gli albu-
peptoni, quali la pepsina, la pancreatina,
anno una composizione molto simile a
albuminoidi:

	Tripsina o pancreatina di Lœw	Papaina di Würtz
. . . =	52,75	52,36
. . . =	7,51	7,37
. . . =	16,55	16,94
. . . =	23,19	»
. . . =	1,77	2,60

i invece che, come l'*invertina* o *sucrosa*
si del malto, scompongono per idrolisi
carbonio ossia hanno azione saccarifi-
una composizione alquanto diversa:

	Invertina	Diastasi del malto
. . . . =	44,20	46,66
. . . . =	8,50	7,35
. . . . =	6,4-5,5	10,41
. . . . =	0,63	1,12
} . . . . =	20 % formate da fosfati	4,79

Si avvicinano quasi alla composizione degli acidi nucleici (1).

Oltre alle reazioni sopraccennate gli enzimi possono produrre delle metamorfosi più complesse; in date condizioni provocano ed accelerano la putrefazione preparando il terreno addatto allo sviluppo dei batteri. Producono effetti notevolissimi quando si introducono nel sangue. Albertoni ha dimostrato che la pancreatina o tripsina distrugge la coagulabilità del sangue, abbassa molto la pressione sanguigna e paralizza i centri nervosi. Lo stesso fatto venne poi trovato da Rossbach per la papaiotina. Un veleno enzimico si trova anche nel veleno viperino (Albertoni). Ed ora pare dimostrato che un gran numero di albuminoidi velenosi o tossialbumine agiscono appunto come i fermenti diastasici.

Gli enzimi resistono agli antisettici più che non i fermenti organizzati ed è noto che alcune sostanze attivissime sui batteri non impediscono l'azione degli enzimi; resistono bene ai veleni protoplasmatici.

L'azione degli enzimi è istantanea, incomincia subito appena messo in contatto colla sostanza fermentiscibile; se ad esempio noi mettiamo una soluzione di amigdalina a 30°-40° in presenza di una traccia di emulsina dopo pochi istanti si manifesta l'odore di mandorle amare. Non potendone spiegare in modo soddisfacente il modo di agire si dice che agiscono per *contatto*, per *presenza*, per *catalisi* (da *χαταλύειν, disciogliere*), come diceva Berzelius; come l'acqua ossigenata, che è prontamente decomposta dal biossido di manganese; la fibrina decompone istantaneamente l'acqua ossigenata, così pure l'*ozono*:

$$H^2O^2 + O^3 = H^2O + O^2 + O^2.$$

(1) Ma però non contengono fosforo o lo contengono sotto forma di fosfati minerali. Il fatto che molti di questi fermenti stanno tenacemente attaccati ai fosfati, come fanno altre sostanze delle piante (le saponine ad esempio), fa venire il dubbio che questi fosfati siano in parte combinati colle molecole dell'enzima.

Non si può però dedurre ancora nulla sulla loro vera natura perchè anche la composizione è incerta. Alcuni dei risultati seguenti discordano ad esempio da quelli dati precedentemente:

	Invertina (Barth)	Emulsina (Buckland-Bull)	Emulsina (A. Schmidt)	Ptialina	Fermento pancreatico (Hüfner)
C. . . =	43,9	43,06	48,8	45,95	46,57
H . . =	8,4	7,20	7,1	8,23	7,17
N . . =	9,5	11,52	14,2	12,65	14,95
S. . . =	0,6	1,25	1,3	—	0,95

Secondo le recenti ricerche di **Wróblewski** (1897) la diastasi è una vera materia proteinica.

Degli enzimi o diastasi.

NOME DEL GRUPPO	UFFICIO DEGLI ENZIMI	NOME DEGLI ENZIMI E PRODOTTI CHE FORNISCONO
1. Enzimi diastasici od amilotici o saccarificanti: **Diastasi.**	Trasformano gli amilosi (quali l'amido e il glicogene) in maltosio o destrosio o in destrina.	*Diastasi* o *Amilasi* (da ἡ διάστασις sdoppiamento) dell'orzo (Amilasa). *Ptialina* (da πτύαλον saliva) della saliva. *Amilopsina* (da ὁ ὀπὸς il succo) del succo pancreatico. *Diastasi* dei grani di soja. *Granulosa.* *Inulasa.* Trasforma l'inulina in levulosio.
2. Enzimi invertenti o invertitori o **Sucrasi** o **Invertine.**	Trasformano i saccarosi (saccarosio, lattosio e maltosio) in glucosi (destrosio, levulosio, galattosio).	*Invertina* o *Invertasa* o *Sucrasa* (da *invertere*, invertire, cambiare direzione) del succo intestinale. *Invertina* o *Sucrasi* del fermento di birra. *Invertina* di alcuni funghi. *Lattasa.* Sdoppia il saccarosio e il lattosio, non il maltosio. *Maltasa* o *Glucasa.* Sdoppia il maltosio in 2 mol. di glucosio. *Trehalasa* (nell'*Aspergillus niger*). Sdoppia il il trealosio in 2 mol. di glucosio.
3. Enzimi proteolitici o digestivi o peptonizzanti: **Pepsine.**	Trasformano le sostanze albuminoidi o proteiche in peptoni o proteosi.	*Pepsina* del succo gastrico. *Tripsina* del succo pancreatico (da ἡ θρύψις o da θρύπτω io rammollisco. *Papaina* nel succo lattiginoso del *Carica papaya* (nome indiano). *Pepsinoide* dell'*Ætholium septicum* e da alcuni funghi aerobi. *Bromelina* nei frutti dell'*ananasso* delle Bromeliacee. *Enzima* dell'*Anagallis arvensis.* *Pepsine veget.* (della *Drosera*, *Sarracenia*, ecc.). *Enzimi* dei grani di veccia, dei semi di canapa e di lino. Saccarificano l'amido.
4. Enzimi *steatolitici* (da τὸ στέαρ-ατος grasso) **Lipasi** o **Stearoptasi.**	Trasformano i grassi in acidi grassi e glicerina.	*Enzimi steatolici del succo pancreatico* e della *bile* e forse anche di alcune piante elevate e di alcuni funghi inferiori. *Lipasa.* Nel sangue. Idrolizza i grassi. Lipasi vegetale. *Saponasi* di Green, che saponifica l'oleina.

Segue **Degli enzimi o diastasi.**

NOME DEL GRUPPO	UFFICIO DEGLI ENZIMI	NOME DEGLI ENZIMI E PRODOTTI CHE FORNISCONO
5. Enzimi glicolitici o *glucosidici*.	Trasformano i glucosidi (es. l'amigdalina e il mironato potassico) in glucosi ed essenze.	*Emulsina* (dal latino *emulgere*) delle mandorle amare. *Mirosina* (da μύρον succo bruciante) dei semi di senape. *Fermento gallico* o *Gallasa*. Il tannino in acido gallico. *Eritrozima* della rabbia. *Fermento indigotico*. *Betulasi*. La gaultherina in zucchero ed etere salicilico.
6. Diastasi alcolica o Alcolasi.	Decompone lo zucchero in alcol ed acido carbonico.	*Alcolasi* (?) dal lievito di birra (Büchner).
7. Enzimi coagulanti o **Protozimi.**	Coagulano le materie albuminoidi.	*Enzim-fibrina* o *fermentfibrina* del sangue. *Enzim-miosina* del plasma muscolare. *Caglio* o *Presame* (Lab) del succo gastrico di certi animali. *Zicheasia* di Selmi, ed altri succhi vegetali coagulanti.
8. Enzimi ossidanti od **Ossidasi.**	Ossidano i corpi cui vengono in contatto (idrochinone in chinone, ecc.).	*Laccasia*. Nel lattice dell'albero della lacca (*Rhus vernicifera* D. C. e *R. succedanea* L.). *Tirosinasi*. Ossida la tirosina. *Ossidasi animali* (del fegato, sangue, molluschi, acefali, ecc.). *Ossidasi* dei funghi, del sidro, del vino, ecc. *Oleasi*, di Tolomei, che altera l'olio d'oliva.
9. Enzimi ammoniacali .	Producono della ammoniaca.	Enzima dell'urea o *Urasa*, di Musculus.
10. Enzimi pectici	Trasformano le sostanze pectiche.	*Pectasia*. Trasforma la pectina in acido pectico.
11. Enzimi cellulosici . .	Sciolgono la cellulosa.	*Citasia* (di J. Grüss).
12. Enzimi disidratanti o sintetici.	Da due o più mol. reagenti sottraggono acqua.	*Istozima* del rene che dalla glicocolla coll'acido benzoico dà acido *ippurico*; ed il fermento del fegato che trasforma il glucosio in *glicogeno*.
13. Fermenti diastasici nei veleni dei serpenti, ecc.		
14. Enzimi fotogeni . . .	Produce luce nei vegetali e negli animali.	*Luciferasi*. Si comporta come un fermento di ossidazione.
15. Enzimi di molti funghi e batteri o tossine microbiche, quali sono le diastasi del *Polyporus dryadens*, del *P. ignaricus*, del *Bacillus butilicus*, del *Penecillium glaucum*, dell'*Aspergillus glaucus*, del *Tyrothrix geniculatus* e *scaber*, del bacillo del tetano, della difterite, ecc.		

Gli studi che si faranno sui *perossidi* daranno luce anche sul modo di agire dei fermenti.

Si dice che gli enzimi agiscono per *catalisi* appunto perchè il fermento si ritrova intatto dopo la reazione e la sua attività non è arrestata dai prodotti generati, che aumentano la concentrazione del liquido.

Le esperienze di Wittich hanno dimostrato che, introducendo dei fiocchi di fibrina in una soluzione di pepsina, si assorbe il fermento e anche prolungando i lavaggi con acqua la pepsina non si separa. La pepsina si è fissata sulla fibrina come una lacca colorante e si potrebbe dire che la fibrina è *tinta* di pepsina. Se ora si introduce la fibrina, su cui è fissata la pepsina in acido cloridrico a 1-2 %, si gonfia, diventa trasparente, poi si scioglie trasformandosi in sintonina od acidalbumina e dopo 3-4 ore non si ha più che peptone in soluzione; la pepsina e l'acido cloridrico son rimessi in libertà. Würtz (1) ha fatto notare l'importanza di questi fatti; egli ha osservato che succede lo stesso colla *papaina*, la quale si fissa sulla fibrina, ma a 40° nell'acqua pura quel composto dà peptone e la papaina si rigenera. Come nell'eterificazione, forse si forma un composto intermedio il quale si decompone poi in presenza dell'acqua idratandosi. Tanto gli albuminoidi quanto gli enzimi hanno senza dubbio una funzione chimica complessa; potrebbe avvenire che tra l'albuminoide e l'enzima oppure tra uno zucchero e l'enzima, ecc., si formi una specie di etere composto poco stabile, il quale coll'acido cloridrico o anche semplicemente coll'acqua si saponifica idratandosi:

$$\text{Saccarosio} + \text{enzima} + HCl + H^2O =$$
$$= \text{glucosio} + HCl + \text{enzima}.$$
$$\text{Glucoside} + \text{enzima} + H^2O =$$
$$= \text{glucosio} + \text{prodotti vari} + \text{enzima}.$$

Mentre il fluoruro di sodio in soluzione all'1 % od anche al 0,5 % uccide i fermenti organizzati non altera i fermenti amorfi o enzimi; perciò se dopo l'aggiunta di fluoruro sodico a un liquido continua l'azione fermentativa è segno che vi si contiene un enzima (Arthus).

Nozioni sui fermenti ossidanti od ossidasi. — Sino a pochi anni fa si credeva che l'azione dei fermenti chimici fosse limitata a produrre delle reazioni per idratazione, cioè fossero agenti idratanti. Il fatto però che la pancreatina non solamente peptonizza gli albuminoidi, ma scompone più profondamente questi, dando tirosina, acido aspartico, leucina, ecc., avrebbe dovuto già far dubitare che agissero anche in altro modo.

Traube nel 1858 ammise, per ispiegare il meccanismo della combustione respiratoria, che nell'organismo esistesse un fermento ossidante.

L'esistenza di fermenti ossidanti non è stata però messa fuori di dubbio che nel 1883 da Hikorokuro Yoshida, da Jacquet nel 1892, da Lindet nel 1893 e principalmente da G. Bertrand nel 1895.

Si è riconosciuto in questi ultimi anni che i fermenti ossidanti hanno una grande importanza per spiegare le reazioni che avvengono nell'organismo, per spiegare il chimismo della respirazione.

Hikorokuro Yoshida, chimico giapponese, ammise nel 1883 che l'ossidazione rapida del lattice del *Rhus vernicifera* D. C. e la sua trasformazione quindi in lacca fosse dovuta ad un fermento ossidante; questo fermento fu isolato nel 1895 da G. Bertrand, che l'estrasse dal lattice del *Rhus succedanea* L., proveniente dal Tonkino. Questo fermento, a cui fu dato il nome di *laccasa*, si estrae per precipitazione frazionata con alcol.

La laccasa è una sostanza bianca, friabile, molto solubile nell'acqua e nella glicerina, ma non nell'alcol; il fermento così preparato contiene molta gomma e poco azoto (0,40 %), cioè circa 2,5 % di sostanza albuminoide; ammesso che abbia la composizione degli albuminoidi; 0,1 di laccasa così preparata non conterrebbe dunque che 0,0025 di vera laccasa-fermento; eppure ha un energico potere ossidante; trasforma e ossida rapidamente l'idrochinone, il pirogallolo, la pirocatechina, la parafenilendiamina e il paramidofenolo; non ossida i corrispondenti derivati aromatici *meta*.

Ma ciò che è più importante si è che nelle reazioni prodotte non solamente si assorbe dell'ossigeno, ma nel tempo stesso si sviluppa dell'anidride carbonica, vi è cioè un vero scambio respiratorio; quando, ad esempio, si ossida il pirogallolo colla laccasa in apparecchio chiuso, l'analisi dimostra che l'ossigeno scomparso è sostituito dall'anidride carbonica; con 1 gr. di pirogallolo e una traccia di laccasa si ha (Bertrand):

	O assorbito	CO^2 sviluppato
In una 1ª esperienza:		
Dopo 5 ore . . .	cm^3 23,3	cm^3 13,7
In una 2ª esperienza:		
Dopo 6 ore . . .	cm^3 29,8	cm^3 16,4

Nel succo di barbabietole, nei tubercoli delle patate e della dahlia, nei funghi, ecc., si trova un fermento, detto *tirosinasi*, che ha la proprietà di ossidare la tirosina e da ciò la colorazione del succo di barbabietola. La tirosina:

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OH\\ CH^2.CH(NH^2)COOH,\end{array}\right.$$

che resiste benissimo all'ossigeno atmosferico è subito ossidata da questo fermento.

La tirosinasi, che è rara nelle piante verdi, si trova in molti funghi. È difficile da isolare, perchè molto alterabile alla luce, col calore, coll'alcol, ecc.

(1) V. pag. 339.

Un reattivo buono per riconoscere i fermenti os-idanti è la resina di guaiaco o meglio uno dei suoi omponenti, la guaiacina. Si fa una soluzione al -3 % di resina di guaiaco o di guaiacina nell'alcol si versa alcune goccie di questa soluzione nel li-uido, o succo cellulare o macerazione d'organi, ecc. non scaldati, s'intende), e se vi è un ossidante la mulsione bianca ottenuta si colora in azzurro. Si a risultato positivo con moltissimi succhi vegetali, olla saliva, col pus, colle lacrime, ecc. Se si taglia na patata e si impregna il tessuto con la soluzione i guaiacina, dopo alcuni minuti si ha colorazione zzurra. Così si avrebbe con molti funghi.

Il succo dei polmoni, del rene, dei muscoli di avallo, ecc., hanno proprietà ossidanti (Jacquet, 892), trasformano l'alcol benzilico in aldeide e cido benzoico.

Abelous e Biarnes (1895) hanno estratto dal fe-ato di cavallo un fermento solubile nell'acqua, pre-ipitabile dall'alcol e che in contatto dell'aria tras-orma l'aldeide salicilica in acido salicilico, con viluppo di anidride carbonica. A 100° l'azione del ermento è distrutta.

Röhmann e Spitzer (1895) trovarono un fermento ssidante nel sangue e in vari organi di molti mam-niferi, e Piéri e Portier (1896) trovarono un ossi-lante nei molluschi acefali.

Nel vino pure si può trovare un fermento ossi-lante, che è causa di malattia del vino e che ossida sviluppa anidride carbonica.

L'irrancidimento dei grassi pare anch'esso dovuto un fermento ossidante (Tolomei).

Ptialina. — È il fermento saccarificante della sa-iva. Non si usa come medicamento. Ne sarà fatto cenno in *Saliva*.

Pepsina. — La pepsina (*Pepsinum*, *Fermento ga-strico*) è inscritta in quasi tutte le Farmacopee.

La pepsina si trova nel succo gastrico e fu sco-perta da Schwann (1) nel 1836; egli riconobbe che questa sostanza è l'agente principale della digestione stomacale e la denominò *pepsina*, da πέψις, che vuol dire *digestione*; πέπτω, *io digerisco*.

Sulla estrazione, sulle proprietà, ecc., della pep-sina si vegga il nostro *Commentario* nell'articolo **Pepsina**, vol. II, parte 2ª, pag. 131.

Secondo le ricerche di Sundberg, la pepsina pura non dà le reazioni delle sostanze albuminoidi: non precipita col tannino, col cloruro mercurico, ecc.; il solo reattivo che la precipita è l'alcol. Però anche coll'alcol non potè avere una quantità di sostanza pura per poterla analizzare. Il prodotto ottenuto era azotato e conteneva molta cenere.

La pepsina del commercio ha un'azione digerente molto inferiore a quella del succo gastrico. Konowaloff (1894) ha esaminato 13 campioni di pepsina commerciale e nessuna era buona.

Il succo gastrico normale dà, dopo ebollizione o neutralizzazione colla potassa, un deposito abbondante di fermento; nella pepsina del commercio questo deposito è insignificante. Il succo gastrico difficilmente subisce la putrefazione, mentre la pepsina in soluzione al 2 % entra facilmente in putrefazione, anche se molto ricca in acido. La maggiore attività del succo gastrico si ha in presenza di 0,2 % di acido cloridrico, mentre la pepsina del commercio per essere attiva richiede 1 % di HCl. La forza digestiva della pepsina del commercio è lievissima ed infatti nessuno dei 13 campioni, alla dose di 0,10 non ha potuto digerire in 4 ore a 38°-40°, 10 gr. di uovo cotto e triturato in 100 gr. di soluzione di acido cloridrico a 0,25 %.

Il liquido proveniente da una digestione normale è limpido, incoloro, inodoro e filtra rapidamente; quello proveniente dalla digestione con pepsina artificiale è torbido, giallastro, di odore sgradevole e filtra difficilmente.

Il succo gastrico peptonizza l'albumina, la pepsina solamente in parte. La pepsina del commercio non contiene che 0,25-0,9 % di fermento e gli altri 99 % constano di albumina e corpi inutili, secondo l'autore. Bisogna dare grandi dosi di pepsina commerciale per avere efficacia, ma allora si può formare la peptotoxina di Brieger, secondo l'autore.

L'autore consiglia di adoperare, invece della pepsina, il succo gastrico dei cani viventi, raccolto col metodo di J. P. Pawlow.

Pancreatina o **Tripsina.** — Nel succo pancreatico che si secerne dalla glandola pancreas sono contenuti tre fermenti speciali, che vanno sotto il nome complessivo di *pancreatina*; vi è un fermento che peptonizza gli albuminoidi e dicesi *miopsina* o *tripsina*, ve ne è un altro che saccarifica l'amido in maltosio, isomaltosio e destrina e dicesi *amilopsina*, *amilosa pancreatica* o *diastasi pancreatica*, e ve ne è un terzo che saponifica i grassi e dicesi *steapsina* o *saponasa*.

Il fermento pancreatico meglio studiato è la *tripsina* o *pancreatina vera*; poco si conosce dell'amilopsina e della steapsina.

Kühne prepara la pancreatina o tripsina nel modo seguente: si uccide un animale 6-7 ore dopo il pasto, se ne toglie il pancreas, che si tritura e si fa digerire per 4 ore con acido salicilico a 0,5 ‰, poi per 12 ore con del carbonato di sodio all'1 ‰, cui fu

(1) Teodoro Schwann nacque nel 1810 a Neuss presso Düsseldorff e morì nel 1882. Celebre fisiologo e anatomico, a cui si debbono i primi più importanti studi sulla cellula animale e sulle fermentazioni.

aggiunto del timolo. Si mescolano i due liquidi così ottenuti, vi si aggiunge 0,2 % di soda e 0,5 % di timolo e si lasciano digerire per quasi una settimana sino a peptonizzazione completa. Si filtra per separare la tirosina che può essersi deposta, si acidula lievemente con acido acetico e poi lo si satura con solfato di ammonio; si precipita così la tripsina e non i peptoni. Raccolta su filtro, si lava con soluzione satura di solfato di ammonio. La tripsina così ottenuta è mescolata con appena piccola quantità di solfato di ammonio e di materie organiche. Sciolta occorrendo sul filtro stesso in una soluzione di soda al 2,5 ‰ fornisce un succo pancreatico artificiale molto attivo sulle materie albuminoidi. Se si vuole dal precipitato rimasto sul filtro isolare la tripsina, lo si scioglie nell'acqua pura invece della soda, si fa dializzare la soluzione per separare il solfato di ammonio e si precipita la tripsina coll'alcol.

Proprietà. — La tripsina è una polvere bianca, solubile nell'acqua e nella glicerina diluita, insolubile nell'alcol e nell'etere. La sua soluzione coagula per l'azione del calore e dà tutte le principali reazioni degli albuminoidi. La tripsina agisce sugli albuminoidi, trasformandoli in albumosi e peptoni, poi anche in tirosina, leucina, acido aspartico, ecc.; essa agisce principalmente in mezzo alcalino, ma anche in mezzo neutro o lievemente acido. Agisce bene in presenza di 2-10 % di carbonato sodico e la temperatura più conveniente è quella di 40°-50°.

Se è secca può essere scaldata anche a 160° senza alterarsi, ma sciolta in acqua perde il suo potere digerente già a 70°. È poi da notare che la sua azione digerente non è impedita o ritardata dalla presenza dei peptoni prodotti e nemmeno da sostanze antisettiche in dosi tali che invece impediscono l'azione dei fermenti batterici.

Hüfner preparò la pancreatina col metodo di Wittich ed ottenne una sostanza, che sciolta in acqua aveva la proprietà di digerire gli albuminoidi, l'amido e i grassi; questa sostanza, che evidentemente era una miscela, conteneva:

C	43,05-43,50
H	6,5-6,8
N	13,8-14,0
S	0,88
Ceneri	7,04

Aveva tutti i caratteri degli albuminoidi; ma ne differisce nella composizione e principalmente per la presenza costante delle ceneri.

Lœw anch'esso studiò il fermento pancreatico ed è forse il chimico che l'ha avuto allo stato di maggiore purezza: 1000 gr. di pancreas di bue, finamente tagliuzzati, sono lasciati alla temperatura di 14° per due giorni, poi mescolati con 1500 gr. di alcol a 40 % e lasciati ancora così per due giorni; il liquido filtrato viene precipitato con 2 vol. d'alcol e 1 vol. di etere. Il precipitato, lavato con alcol assoluto, fu spremuto fra carta, poi ridisciolto in acqua, riprecipitato con alcol-etere e disseccato sull'acido solforico. Il prodotto così ottenuto si ridiscioglie in acqua; si precipita il liquido con acetato di piombo, poi tolto il piombo coll'acido solfidrico, si riprecipita il liquido con alcol-etere. Lœw ottenne in questo modo 2 ‰, del pancreas impiegato, di un fermento in polvere bianca, solubile in acqua, con reazione lievissimamente acida, che fa schiuma e che ha un grande potere digerente: 2 gr. di sostanza, sciolti in 100 cm³ di acqua, sciolgono 150 gr. di fibrina umida in 30 minuti. Questo fermento dà la reazione di Millon e del biuret, precipita col tannino, col ferrocianuro ed acido acetico, cogli acidi fosfotunstico e fosfomolibdico e non coagula col calore. Contiene ancora 1,77 % di ceneri; l'analisi calcolata sulla sostanza priva di ceneri corrisponde a quella delle materie albuminoidi (V. pag. 265).

Saggio della pancreatina. — Gr. 0,1 di pancreatina, sciolta in gr. 50 di H^2O, deve sciogliere 10 gr. di albume coagulato, dopo 6 ore a 40°.

Deve sciogliere gr. 30 di amido in gr. 500 di acqua dopo 15-20 minuti a 40°; il filtrato deve dare subito la reazione del glucosio.

Bromelina. — È un fermento pepsinico, che fu trovato nei frutti dell'ananas e in altri frutti delle Bromeliacee.

Si prepara filtrando il succo del frutto dell'ananasso a temperatura inferiore a 45°, dializzando e precipitando il liquido rimasto nel dializzatore con cloruro di sodio. Si ridiscioglie il precipitato in acqua, si dializza di nuovo la soluzione e si evapora a non più di 40°-45°.

La *bromelina* è una polvere biancastra, solubile in acqua, debolmente acidula, che a 45°-50° peptonizza gli albuminoidi.

Papaina. — La papaina è un fermento che digerisce le materie albuminoidi e che trovasi nel lattice della *Caryca papaya*.

È già descritta nel *Commentario* all'articolo **Papaina**, vol. II, parte 2ª.

Saggio della papaina. — Gr. 0,1 di papaina si sciolgono in gr. 100 di acqua, si scalda a 30°-40° e si rende lievissimamente alcalino il liquido con un poco di carbonato sodico; si aggiungono gr. 20 di fibrina pura del sangue, spremuta, e dopo 4 ore questa deve essere sciolta.

Gruppo IV.

Tossine o Tossialbumine.

Tossine. — È un nuovo gruppo di sostanze, la cui scoperta trae origine dagli studi sulle ptomaine di

[illegible] Si convenne di dare il [illegible] materie tossiche secrete [illegible] affatto alcaloidea. In se- [illegible] vecchie ed importanti [illegible] state tenute nella dovuta [illegible] animali per mezzo [illegible] dei veleni che conten- [illegible] alle tossine e che gli [illegible] dell'organismo forniscono [illegible] velenose; a tutti [illegible] il nome di *tossine*. [illegible], ma velenose, [illegible]. Si capisce che [illegible] capaci di secernere [illegible] anche delle cellule [illegible] che si venne [illegible] ricerche di Selmi, allo [illegible]. Questo è giusto osser- [illegible]. Gli studi sulle ptomaine [illegible] studi sulle tossialbumine.

[illegible] di sostanze albuminoidi, [illegible] sull'organismo ani- [illegible] quanto nel regno [illegible] prodotti di secrezione [illegible] ricche in fosforo e

---

[illegible] Molte osserva- [illegible] la Chimica tossicologica [illegible] 1881: sulla ricerca [illegible] in genere, depu- [illegible] del fosforo, sui cri- [illegible] importante del suo [illegible] quella di dare ampio [illegible].

[illegible] del Selmi sono [illegible] che aprirono un [illegible] biologica. Voglio [illegible] riducente [illegible] arsenicali; ricerche [illegible] da altri speri- [illegible].

[illegible] allo studio dei fer- [illegible] ch'egli [illegible] attivo che coa- [illegible] fermento [illegible] di natura al- [illegible] istantaneamente [illegible].

[illegible] si hanno: al- [illegible] tradotti [illegible] (1863- [illegible] (To- [illegible] di [illegible] (Torino 1880) [illegible] ed [illegible] volumi e [illegible].

si avvicinano alle nucleine. Per alcuni caratteri si avvicinano agli alcaloidi e sarebbero come alcaloidi deboli, ma a composizione molto complessa: la vera loro funzione è molto simile a quella degli *enzimi*.

Nel 1843 si parlò per la prima volta di un albuminoide velenoso; fu il principe Luciano Bonaparte, che, studiando il veleno della vipera, ne separò una sostanza albuminoide velenosa, che denominò *echidnina*.

Weir Mitchell e F. Reichert nel 1883 fecero a Filadelfia delle osservazioni sul veleno del serpente a sonagli e del serpente detto *Macassin;* essi vi trovarono tre sostanze albuminoidi speciali: un toxipeptone, una toxiglobulina e una albumina; solamente le due prime erano venefiche. A 100° si alterano questi veleni, ma non totalmente.

Da lungo tempo è noto che i peptoni iniettati per via ipodermica o direttamente nel sangue si dimostrano venefici. Dai peptoni fu separata da Albertoni (1876) una sostanza venefica, che denominò *peptina*, che fu poi ottenuta anche da Brieger; sostanza che dà le reazioni generali degli alcaloidi e che Brieger denominò *peptotossina*.

Norris Wolfenden (1886) ha estratto dal veleno del *Cobra capello* dell'India un peptone inattivo, una globulina e un'acidalbumina velenosissima. Secondo Kobert (1888) anche alcuni aracnidi secernono delle tossialbumine.

Nel 1888 Angelo Mosso scoprì nel sangue della anguilla e dei murenidi una seroalbumina, molto velenosa, a cui diede il nome di *ittiotossico* o *ittiotossina*.

Secondo le osservazioni fatte in questi ultimi anni, molti microbi, specialmente patogeni, non solamente producono delle ptomaine, ma anche delle sostanze molto velenose, che hanno le proprietà degli albuminoidi, che si dissero appunto tossine o tossialbumine. Secondo Brieger, le tossine secrete dai microbi del colèra, del carbonchio, della difterite, della febbre tifoide sono di natura albuminoidea.

Lo studio delle ptomaine, come già si disse, ha condotto allo studio complesso di queste sostanze.

Materie albuminoidi velenose o toxialbumine furono trovate nelle piante, nei funghi, nei semi. Nei grani del ricino si trova la *ricina* di Kobert e Stillmark, nel grano del lupino giallo, nel frutto del *Carica papaya* (Martin, 1889) e nel lievito di birra vi sono albuminoidi velenosi. Il frutto del Jequirity (*Abrus precatorius*) contiene due albumine venefiche.

Le tossine sono sostanze solubili nell'acqua, alcune delle quali dànno le reazioni del biuret, altre le reazioni di Millon e di Adamkiewicz. Coll'alcol concentrato precipitano; sono insolubili nell'etere e nel cloroformio. Precipitano coll'acido acetico e ferrocianuro di potassio e parzialmente col cloruro mercurico. Le tossine si sciolgono bene nella glicerina e con questa possono conservarsi. Le loro soluzioni acquose si putrefanno. La loro azione venefica è distrutta a temperatura diversa secondo i casi; ad esempio, alcune sono alterate a 50°, altre (tossine dei serpenti) tra 75° e 100°, altre sopra 100° (tossine del tetano, della morva, ecc.).

Secondo alcuni, e giustamente secondo noi, questi albuminoidi o tossine devono agire come fermenti diastasici o enzimi o zimasi. E ciò lo fa supporre il fatto che tutte le cause che alterano i fermenti alterano pure queste sostanze, e che agiscono in piccolissima quantità, appunto come i fermenti, cioè la loro azione è indipendente dalla loro massa; goccie 2 di cultura sterilizzata del tetano bastano per uccidere un cavallo (Vaillard); e bisogna riflettere che queste culture contengono solamente circa 3-4 % d'estratto, di cui una gran parte è materia minerale; le due goccie accennate conterranno al massimo gr. 0,001; dunque gr. 0,001 di sostanza attiva uccide un cavallo di 600 chilogrammi.

Quando queste tossine sono introdotte nell'organismo hanno tendenza a far produrre una *antitossina*, che ha una azione opposta a quella della tossina. Queste *antitossine* agiscono ancora in più piccola quantità che non le tossine.

Importanti sono le recenti ricerche di E. Büchner, professore di Chimica a Göttingen, il quale, mediante triturazione sotto grande pressione delle cellule del lievito di birra, è riuscito ad ottenere un succo privo di cellule che produce direttamente la fermentazione alcolica agendo sulle materie zuccherine. Sino ad ora si era ammesso che la fermentazione alcolica era una funzione della cellula vivente e che questa fermentazione non poteva aver luogo fuori della cellula-fermento. È invece un *enzima* contenuto nel succo plasmatico della cellula che produce la fermentazione alcolica. Se lo zucchero fermenta in presenza della cellula vivente, intatta, sarebbe in causa della piccolissima quantità di *enzima* che questa cellula secerne. Oltre questo enzima vi è in questo succo una sostanza peptonizzante che serve a rendere più assimilabili gli albuminoidi utilizzati dalle cellule.

Quasi contemporaneamente H. Büchner di Monaco, fratello del precedente, con questo processo di *triturazione meccanica* delle cellule per compressione della massa dei batteri a 500 atmosfere, riuscì ad estrarre dai bacilli della tubercolosi, del colèra e dal bacillo piocianico, dei succhi che sono capaci di immunizzare rapidissimamente degli animali contro l'azione dei medesimi bacilli. Koch riuscì al medesimo risultato contemporaneamente, o quasi, di Büchner, per triturazione e centrifugazione ripetute. Si ottenne così una *tubercolina* che, a quanto pare, produce ottimi effetti nella cura della tubercolosi. In quanto alla composizione chimica di questa

ıbercolina non se ne sa nulla; si sa solamente che ınziona come un'enzima attivissimo.

Abrina. — È una tossialbumina vegetale che tro-ısi nel grano del jequirity (*Abrus precatorius*). ıre una mescolanza di una globulina e di una ılbumina tutte due velenosissime (Si vegga l'articolo **equirity** nel *Commentario*, vol. II, parte 1ª).

Ricina. — Si trova nei semi di ricino. È molto enefica anche a piccola dose; non si trova nell'olio ıa nell'albume. I semi debbono a questa sostanza ı loro velenosità. Appartiene al gruppo delle tossi-ılbumine che come l'*abrina* appartengono al gruppo lelle sostanze *diastasiche* o fermenti-albuminoidi, ı, secondo alcuni, come l'abrina al gruppo delle *ıfitoalbumosi*.

Tossina difterica. — L'agente patologico del ba-cillo specifico della difterite è una diastasi; la sua azione è molto attenuata a 58° ed è distrutta a 100°.

Si estrae, come in generale le tossialbumine dei batteri, nel modo seguente: i liquidi di cultura dei batteri sono filtrati attraverso porcellana per libe-rarli dai microorganismi, poi al filtrato si aggiunge 20 volte il suo volume di alcol concentrato. Il pre-cipitato, raccolto su filtro, si lava con alcol, poi si scioglie in acqua e si dializza per togliere i sali. Dalla soluzione filtrata si riprecipita la tossialbu-mina coll'alcol assoluto.

La tossina difterica fu anche trovata nello siero del sangue di un fanciullo morto di difterite (Brieger e Wassermann). Fu trovata anche nel sangue e nel-l'urina di un erisipelatoso.

La tossina difterica è in forma di polvere bianca, ıggiera, che ha secondo Brieger e Fraenkel la com-ıosizione seguente:

C	= 45,35
H	= 7,13
N	= 16,55
S	= 1,39

In soluzione acquosa non coagula col calore ma ırde le sue proprietà velenose; precipita coi reat-ıi generali degli albuminoidi. Non precipita però ın un eccesso di cloruro di sodio nè coll'acido ıtrico.

La sua composizione differisce di poco da quella ella diastasi.

Tubercolina. — È la tossialbumina che si secerne al bacillo della tubercolosi (R. Koch). La tuberco-ina quale l'hanno preparata Brieger e Proskauer secondo le prime ricerche di Koch è una sostanza amorfa, bianca o grigiastra, che alla dose di 2-3 mgr. eleva la temperatura nell'uomo di 1°,5-3°. La così-detta tubercolina purificata conteneva ancora circa 20 % di ceneri costituite quasi unicamente di fosfati di potassio e di magnesio con traccie di cloruri. Questi fosfati preesistono forse nella tubercolina allo stato di combinazione come nelle nucleine. Dà la maggior parte delle reazioni degli albuminoidi. La sua composizione, dedotta la quantità di cenere, sarebbe:

C	= 47,0-48,0
H	= 7,5- 7,0
N	= 14,4-14,5
L	= 1,14-1,17
O + P	= 29,8-29,2

La tubercolina che adoperava Koch era uno estratto glicerico delle culture tubercolose. Però terapeuticamente diede pessimi risultati: invece di guarire, uccideva.

Ora pare che Koch abbia proparata un'altra tu-bercolina diversa dalla prima; l'ottiene per tritura-zione meccanica dei bacilli tubercolosi disseccati e centrifugando poi la massa dopo aggiunta di acqua. Questa tubercolina, secondo Koch (1897), guarisce in modo certo la tubercolosi, quando la malattia non è troppo inoltrata.

Con questa nuova *tubercolina* si possono immu-nizzare gli animali con iniezioni, progressivamente crescenti e renderli refrattari al bacillo tubercolotico. Contemporaneamente arrivò ai medesimi risultati H. Büchner il quale per triturazione meccanica sotto 500 atmosfere di pressione estrasse dai ba-cilli della tubercolosi, del colèra ecc., dei succhi suscettibili d'immunizzare rapidamente gli animali contro gli stessi bacilli. Sulla composizione chimica di questa tossina nulla si sa (V. sopra, pag. 272).

Tossialbumine si sono estratte dai bacilli del te-tano, del colèra, del carbonchio, ecc.

Malleina. — Contiene la tossina della morva che si prepara col brodo di carne di vacca o di cavallo. È un liquido sciropposo bruno scuro, di odore viroso speciale contenente 50 % di glicerina. Si conserva lungo tempo fuori del contatto dell'aria, della luce e in luogo fresco. In pratica si usa diluita a $^{1}/_{10}$ con acqua previamente bollita o fenicata al 0,5 %.

È utile perchè serve a diagnosticare il principio di quella malattia detta *morva*.

Foth e Roux preparano anche una malleina allo stato solido, in forma di polvere leggera, non igro-scopica, solubilissima nell'acqua; si usa alla dose di 0,03-0,05 per animale, sciolta in acqua previa-mente bollita.

Si conosce anche la *morvina* di Babès che si pre-para con colture pure in brodo di cavallo; bastano 3-5 milligrammi per un cavallo.

Anche su questo importante argomento delle tos-sine ed antitossine non possiamo entrare in più minuti particolari; tanto più che la parte chimica che riguarda queste sostanze è, si può dire, affatto incerta ed irta di dubbî.

Gruppo V.

Albumosi o Propeptoni o Emialbumosi.

Sono prodotti di trasformazione degli albuminoidi da cui si ottengono per l'azione della pepsina o del pancreas, oppure per l'azione degli acidi, o per sovrariscaldamento con acqua. Si trovano nell'urina in caso di osteomalacia, di tubercolosi intestinale, di morbillo, di nefrite acuta, ecc.

Sono sostanze amorfe, non diffusibili, sinistrogire, poco solubili nell'acqua fredda, solubili nell'acqua bollente colla quale non coagulano e per raffreddamemto si riprecipitano ed alcune volte la soluzione si rapprende in gelatina.

Questi albuminoidi sono insolubili nei sali neutri e nell'alcol; si sciolgono invece negli alcali e negli acidi diluiti. Precipitano coll'acido nitrico concentrato o coll'acido cloridrico, già a freddo, ed il precipitato si ridiscioglie nel più piccolo eccesso di reattivo.

Secondo Küne e Chittenden l'emialbumosi non è una sostanza unica ma una miscela di quattro diverse albumosi: *Protoalbumosi*, *eteroalbumosi*, *disalbumosi*, *deuteroalbumosi*. Kühne, Vogel e Neubauer avrebbero stabilito dei caratteri differenziali fra questi quattro corpi; ma noi crediamo che si sia ancora molto indietro nello studio di queste sostanze e certe differenze osservate sono tutt'altro che sicure.

I peptoni si distinguono dall'albumosi o propeptone per una ben maggiore facilità alla dialisi, perchè precipitano col cloruro di sodio e anche con cloruro di sodio ed acido acetico a circa 70°.

Un preparato a base di albumosi è il *somatosio* (V. *Commentario*, vol. II, parte 2ª, pag. 453).

Riguardo la ricerca dell'albumosi nell'urina, si vegga più avanti *Urina*.

Secondo Paal e poi Schrotter, l'albumosi, i peptoni e loro sali precipitano col solfato di ammonio in soluzione satura; non è quindi esatta l'affermazione di Kuhne che con questo reattivo si possa separare l'albumosi dal peptone.

Gli albumosi si distinguono dai peptoni per una maggiore ricchezza in azoto, peso molecolare più elevato e perchè contengono del solfo mentre i peptoni non ne contengono. Si riconosce il solfo fondendo gr. 0,2 di sostanza in crogiolo d'argento con 10 volte il suo peso di potassa caustica e 8 volte il suo peso di nitro; il residuo ripreso con acqua, nitrato di bario e acido nitrico e scaldato a b. m. dà il solfato di bario (Schrotter).

Per l'azione degli acidi l'albume d'ovo si trasforma direttamente in peptone senza passare prima allo stato di albumosi; l'albumosi per l'azione degli acidi in gran parte si decompone e non dà peptone.

Gruppo VI. — **Peptoni**.

Si dà il nome di *peptoni* (da πεπτω, *io cuocio*, e da πέψις, *digestione*) ai derivati solubili degli albuminoidi che si ottengono da questi per l'azione del succo gastrico o del succo pancreatico oppure per l'azione contemporanea di un acido e della pepsina, pancreatina, papaina od altro fermento, a 35°-40°.

Le sostanze albuminoidi prima di essere assorbite devono essere trasformate in peptoni cioè digerite e da ciò l'idea di trasformare artificialmente prima gli albuminoidi in peptoni e somministrare questi come sostanze nutritive in quei casi di malattia in cui l'ammalato non possa digerire i comuni alimenti.

Si avranno varie specie di peptoni secondo la natura dell'albuminoide su cui si fa agire la pepsina o la pancreatina e da ciò i nomi di *peptone di albumina*, *peptone di fibrina*, *caseinpeptone*, *peptone di carne*, ecc. Secondo che l'acido cloridrico e la pepsina hanno agito sull'albumina, sulla fibrina, ecc., si dicono anche peptoni *peptici*, *pancreatici*, ecc. secondo la natura del fermento impiegato a prepararli.

I peptoni hanno, pare, un peso molecolare molto minore di quello degli albuminoidi da cui derivano; la molecola albuminoide per l'azione del fermento, che probabilmente è un'azione idratante o di idrolisi, si scinde in più molecole di peptone.

Composizione chimica. — I peptoni hanno una composizione chimica alquanto diversa da quella degli albuminoidi da cui derivano (1):

---

(1) Il Dott. Craveri in ricerche (inedite) sui peptoni fatte nel 1887 come tesi di laurea nel laboratorio del Prof. Guareschi, ottenne dalla fibrina pura un peptone molto puro che disseccato a 100° conteneva:

$$C = 48,48, \quad H = 7,04, \quad N = 15,10$$
$$O = 29,02, \quad \text{Cenere} = 0,36.$$

Questo fornì un *peptonato di magnesio* le cui analisi concordanti diedero in media:

$$C = 47,29, \quad H = 6,91, \quad N = 14,68$$
$$Mg = 2,53, \quad O = 28,21.$$

È da notare il fatto curioso che tutte le migliori analisi dei peptoni dànno 6,9-7,1 % di idrogeno; quantità di idrogeno che è uguale a quella contenuta negli albuminoidi da cui derivano (6,8-7,2); ma mentre nei peptoni il carbonio oscilla fra 48 e 52 % negli albuminoidi è di 52-54 %; Kossel (1876) ad esempio analizzò un peptone che conteneva per 45,93 % di C solamente 6,91 di H. Se dunque la trasformazione dell'albuminoide in peptone fosse solamente un fatto di *idratazione*, come generalmente si ammette (Dumas, ecc.), la quantità dell'idrogeno relativamente al carbonio dovrebbe essere maggiore. Noi crediamo che per quanto si conosce ora non si può ancora esprimere con una equazione la trasformazione dell'albuminoide in peptone e che colla sola idratazione non si spiega la formazione del peptone da un albuminoide.

	Peptone di		
	Fibrina	Albumina	Caseina
C	= 51,4	52,53	52,13
H	= 7,1	7,1	7,3
N	= 17,1	16,7	16,14
Ceneri . .	= 0,13	1,0	1,15

PROPRIETÀ. — I peptoni sono amorfi, quasi inco-ri quando sono purissimi, ma quasi sempre un po' allognoli o anche brunastri se non sono ben pre-rati e ben conservati. Sono solubili nell'acqua e ll'alcol diluito; la soluzione ha reazione acida. Sono roscopici e bisogna quindi conservarli in vasi ben iusi. Sono insolubili nell'alcol e nell'etere. La loro luzione acquosa precipita coll'alcol concentrato in cchi, e il precipitato anche se sta lungo tempo in esenza dell'alcol è solubile di nuovo nell'acqua. La loro soluzione acquosa dializza abbastanza ne, attraversa cioè le membrane animali; più dif-ilmente dializza attraverso le membrane vegetali.

REAZIONI DISTINTIVE DEI PEPTONI. — I peptoni nno in generale le reazioni degli albuminoidi; però distinguono da questi per molti caratteri interes-nti:

1) La loro soluzione è acida; in presenza dei rbonati metallici i peptoni sviluppano anidride car-nica e dànno un peptonato metallico;

2) La soluzione acquosa per l'azione del calore n coagula; colla soluzione satura di solfato di monio nè colla soluzione di altro sale alcalino n precipitano;

3) La loro soluzione non precipita coll'acido ni-co nè cogli acidi acetico, cloridrico, ecc.;

4) Non precipitano col ferrocianuro potassico ed ido acetico e non precipitano coll'acido nitrico.

5) Le soluzioni di peptone trattate con soluzione uita di solfato di rame e con potassa caustica, nno la reazione del biuret cioè una bella colora-ne violaceo-porporina tendente al rosso; reazione nile dànno gli albuminoidi ma tende più all'az-rro violetto.

6) I peptoni dànno le reazioni generali degli aloidi; precipitano col tannino, cogli acidi fosfo-libdico e fosfotunstico, col reattivo di Mayer, col-cido picrico, col cloruro mercurico, ecc. Precipi-no inoltre coll'acido metafosforico;

7) Colorano in rosso bruno la soluzione di trato d'argento ammoniacale.

Molte altre notizie che possono interessare il far-acista ed il medico riguardo i peptoni si trovano nel *mmentario*, art. **Peptoni**, vol. II, p. 2ª, pag. 134.

Secondo ricerche recenti pare dimostrato che i ptoni puri per iniezione sottocutanea non sono lenosi come si credeva.

Notizie intorno ai *peptoni di carne*, ecc. si trove-nno più avanti nell'articolo *Carne* in *Tessuto uscolare*.

GRUPPO VII. — **Albumoidi.**

Sono sostanze insolubili nell'acqua, solubili negli alcali, alcune delle quali molto solforate, altre no, e che pei loro prodotti di decomposizione si avvicinano molto ai veri albuminoidi. Appartengono a questo gruppo le sostanze *cornee* (unghie, peli, corna, penne, ecc.), la *elastina*, la *fibroina* della seta e la *sericina* o *serina* della seta.

Per lunga ebollizione con acido solforico diluito dànno della tirosina. La fibroina ad esempio dà col-l'acido solforico diluito: alanina, glicocolla, leucina e tirosina. Interessante per noi non vi sarebbe che la *keratina* la quale è descritta nel vol. II, parte 1ª, pagina 400.

La *spongina* è la sostanza organica fondamentale delle spugne. Questa però fatta bollire cogli acidi dà glicocolla e leucina ma non tirosina; altri invece colla barite ottennero traccie di tirosina. È insolu-bile nel liquido cuproammonico che scioglie invece la fibroina. Per incenerimento lascia sempre molta silice insieme ai joduri alcalini. Le spugne bruciate si usavano una volta in Medicina (V. l'art. **Spugne** nel *Commentario*, vol. II, parte 2ª).

A questo gruppo delle sostanze albumoidi ap-parterrebbe, secondo alcuni, anche la *elastina* o *elasticina*, che è la sostanza fondamentale del tessuto elastico; si trova nei legamenti e specialmente nei legamenti gialli della colonna vertebrale.

La elastina è giallastra, insolubile in tutti i reat-tivi. Fatta bollire a lungo cogli acidi diluiti o col-l'acqua soprariscaldata si trasforma in materie so-lubili. Contiene: $C = 54{,}2\text{-}55{,}4$, $H = 6{,}9\text{-}7{,}4$, $N = 16{,}19\text{-}16{,}97$. Non contiene solfo.

Dal succo gastrico e dal succo pancreatico è tra-sformata solamente in propeptone e non in peptone.

Sulla vera natura e composizione della keratina, dell'elastina, spongina, conchiolina, corneina, ela-stoidina, la sostanza amiloide, ecc., descritte con tanto lusso di particolari in alcuni libri di chimica fisiologica, non se ne conosce proprio quasi nulla; il chimico non può ancora considerarle nemmeno come composti definiti.

GRUPPO VIII. — **Sostanze collagene.**

Sono derivati albuminoidi i quali per l'azione degli agenti idratanti, acidi e alcali diluiti, non dànno tirosina, ma possono dare altri prodotti aromatici, quali gli acidi benzoico, fenilacetico e fenilpropio-nico, e che per prolungata ebollizione con acqua si trasformano in prodotti solubili.

Appartengono a questo gruppo: l'*osseina*, la *ge-latina* e la *condrina*. Queste sostanze sono insolubili nell'acqua fredda ma per prolungata ebollizione, specialmente sopra 100°, con acqua si trasformano in sostanze collagene che hanno la stessa compo-

sizione o in altre sostanze. Sono digerite lentamente e trasformate in peptoni speciali. Non si colorano col reattivo Millon e in generale non dànno la reazione xantoproteica coll'acido nitrico.

Contengono meno carbonio e più azoto che non i veri albuminoidi:

	C	H	N	O e S
Osseina del bue . . .	50,1	7,1	18,15	24,4
Gelatina dell'ittiocolla	50,1	6,6	18,3	—
Tendini purificati . .	50,0	7,2	18.4	—

Secondo Hofmeister la gelatina ha la composizione seguente, in media (1879):

$$C=50{,}75,\quad H=6{,}47,\quad N=17{,}86$$
$$O=24{,}32,\quad S=0{,}60.$$

Pare che le sostanze collagene provengano da un principio di ossidazione degli albuminoidi. Il solfo che contengono è da molti autori trascurato e si dànno formole non contenenti solfo! Eppure Bibra aveva già trovato 0,22 % di solfo e Verdeil 0,7 %. Sono più ricche di azoto che non le vere materie albuminoidi; la quantità di azoto sino ad ora trovata nelle varie materie collagene oscilla da 16,9-17,2-17,9-18,0 sino a 18,8 (1).

Dell'*osseina* sarà detto più avanti nel capitolo che tratta delle ossa.

La *gelatina* fu già descritta nel *Commentario*, vol. II, parte 1ª.

Le cartilagini quando sono esaurite successivamente con acido acetico diluito, con ammoniaca diluita, con alcol e con etere si dimostrano costituite da una sostanza analoga alla osseina e detta *cartilageina;* questa fatta bollire con acqua si trasforma in una sostanza solubile nell'acqua calda e che per raffreddamento si rapprende in gelatina, sostanza denominata *condrina*. La condrina precipita cogli acidi, col solfato di rame e coll'allume, che non precipitano la gelatina.

Secondo le esperienze di Mörner e specialmente di Schmiedeberg la cartilageina e la condrina sono costituite rispettivamente da osseina e da gelatina combinate debolmente con i sali di un acido solforato detto *condroitinsolfonico:* $C^{18}H^{27}NSO^{17}$ e ad un derivato di quest'acido che è la condromucoide.

III.

COMPOSTI AZOTATI NON ALBUMINOIDI

Sono moltissime le sostanze azotate contenute nell'organismo animale e che non sono albuminoidi. Sono prodotti regressivi che provengono dal consumo dei tessuti pel funzionamento dei vari organi. Sono sostanze che trovansi sparse in maggiore o minore proporzione nei varî tessuti ed organi ma che finiscono per essere espulsi dall'organismo a mezzo dell'urina, del sudore e in genere per mezzo delle escrezioni.

Immenso è il numero di queste sostanze, e basti ricordare: l'urea, l'acido urico, l'allantoina e l'acido allantoico, la metilidantoina, le basi xantiniche, quali l'*adenina*, la xantina, la carnina, ecc., le basi creatiniche, quali la creatina, creatinina, ecc., le basi nevriniche, quali la colina, nevrina, ecc. ed altre basi poco conosciute ma pure importantissime, quali la spermina, la protamina, ecc.; i numerosi acidi amidati, quali la leucina, taurina, acido ippurico, tirosina; acidi aromatici complessi, quali l'acido indossil e scatossilsolforico, ecc.

Di tutte queste sostanze sarà fatto breve cenno a mano a mano che le troveremo nei varî organi; però alcune di esse per la loro diffusione nell'organismo e per la loro importanza meritano che se ne faccia una alquanto particolareggiata descrizione.

Amido-acidi o acidi amidati. — Si dicono amido-acidi o acidi amidati quei composti acidi che oltre a contenere nella loro molecola uno o più carbossili: COOH contengano anche uno o più gruppi amidici: $CH^2.NH^2$. $CH.NH^2$, oppure: $C.NH^2$. L'acido amidato tipico è la *glicocolla* o *acido amido-acetico :*

$$\begin{array}{l} CH^2.NH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

poi vengono i seguenti omologhi della glicocolla:

Alanina o acido α amidopropionico:

$$CH^3.CH(NH^2).COOH.$$

Butalanina o acido α amidovalerianico:

$$(CH^3)^2CH.CH(NH^2).COOH.$$

Leucina o acido α amidocaproico:

$$\begin{array}{l} CH^2(CH^2)^2.CH^3 \\ | \\ CH.NH^2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Questi acidi si possono preparare in varî modi, ad es., dagli acidi clorurati o bromurati coll'ammoniaca:

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ COOH \end{array} + 2NH^3 = NH^4Cl + \begin{array}{l} CH^2NH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

oppure dalle ammonio-aldeidi o dagli acetoni coll'acido cianidrico:

$$CH^3.CH\left\langle \begin{array}{l} NH^2 \\ OH \end{array} \right. + HCN = CH^3.CH\left\langle \begin{array}{l} NH^2 \\ CN \end{array} \right. + H^2O$$

$$CH^3.CH\left\langle \begin{array}{l} NH^2 \\ CN \end{array} \right. + 2H^2O = CH^3.CH\left\langle \begin{array}{l} NH^2 \\ COOH \end{array} \right. + NH^3.$$

(1) È interessante l'osservazione di Gerhardt (*Traité de Chim. Org.*, IV, pag. 509) che la gelatina fatta bollire a lungo con acido solforico diluito dà dell'ammoniaca e molta sostanza zuccherina fermentiscibile in alcol e anidride carbonica. Non sappiamo se questa osservazione sia stata confermata.

ETÀ GENERALI. — Sono sostanze cristal-
ili nell'acqua, poco solubili nell'alcol e
Col calore si possono scomporre in:

$$\begin{array}{l}CH^2.NH^2\\ |\\ COOH\end{array} = CO^2 + CH^3.NH^2.$$

uzione di potassa non si scompongono;
e con potassa solida dànno ammoniaca o
ed un acido grasso. Coll'acido nitroso
ossiacido e azoto (Strecker):

$$H^2 \quad + NO.OH = \begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ COOH\end{array} + H^2O + N^2.$$

cloruro di ferro si colorano in rosso.
acidi amidati ricorderemo ancora:
glutamico o *amidoglutarico:*

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l}CH(NH^2)COOH\\ CH^2.COOH\end{array}\right.$$

a fra i prodotti di decomposizione degli
li, nelle melasse di barbabietole, ecc.

amina: $C^3H^5(NH^2)\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ CO.NH^2\end{array}\right.$, simile al-
a, che si trova in molti semi, nelle me-
rbabietole.

aspartico o *amidosuccinico:*

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l}CH(NH^2)COOH\\ COOH\end{array}\right.$$

va fra i prodotti di scomposizione degli
li e nei prodotti della digestione pan-

agina o *acido amidosuccinamico:*

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l}CH(NH^2)COOH\\ CONH^2\end{array}\right.$$

sa nell'organismo vegetale.
osservare che gli amidoacidi sino ad ora
le piante e negli animali oppure ottenuti
posizione degli albuminoidi sono tutti
di rispetto al carbossile che contengono;
a glicocolla, alanina, butalanina, leucina,
sparagina e acido aspartico, glutamina ed
mico, ecc., cioè tutti contengono il gruppo
):

$$\begin{array}{l}|\\ CH.NH^2\\ |\\ COOH.\end{array}$$

Fa eccezione però l'acido δ *amidovalerianico* trovato fra i prodotti di decomposizione dell'albumina (V. pag. 244) (1).

I quattro acidi amidati più importanti per noi sono: la *glicocolla*, l'*acido ippurico*, la *leucina* e la *tirosina*.

Glicocolla (da γλυκος, *dolce*) **o Acido amidoacetico:**

$$\begin{array}{l}CH^2.NH^2\\ |\\ CO.OH.\end{array}$$

Non si trova nell'organismo allo stato libero; però si forma per idratazione dagli acidi ippurico e glicocolico che sono due derivati della glicocolla. Pare che si trovi fra i prodotti della digestione pancreatica. Fu scoperta da Braconnot (2) che l'ottenne facendo bollire per alcune ore la gelatina con acido solforico diluito, poi neutralizzando col carbonato di bario, filtrando ed evaporando; a poco a poco si depositano dei cristalli di glicocolla, che pel suo sapore dolce fu denominata prima *zucchero di gelatina*. Si forma anche per decomposizione dell'acido urico, scaldandolo in tubi chiusi, a 160°, con acido jodidrico.

Si prepara facilmente per l'azione dell'ammoniaca sull'acido monocloroacetico:

$$\begin{array}{l}CH^2.Cl\\ |\\ CO.OH\end{array} + NH^3 = \begin{array}{l}CH^2.NH^2\\ |\\ COOH\end{array} + HCl.$$

La glicocolla cristallizza in prismi monoclini incolori, con sapore dolce. È solubile in p. 4 d'acqua, insolubile nell'alcol e nell'etere; si scioglie negli alcali formando dei glicocollati e negli acidi formando dei sali solubili quali il *cloridrato:* $C^2H^5NO^2.HCl$.

Ossidata con permanganato potassico dà dell'acido ossamico.

Si riconosce la glicocolla per la facilità con cui cristallizza, pel sapore dolce ed inoltre perchè col cloruro ferrico si colora in rosso che non scompare riscaldando; nelle stesse condizioni l'acetato ferrico intorbida ed il liquido si scolora.

Trattata con solfato di rame e potassa dà una soluzione azzurra.

La glicocolla è un prodotto regressivo degli albuminoidi. L'acido urico per riduzione può dare della glicocolla. Dando della glicocolla ai cani l'urea dell'urina aumenta.

Acido ippurico o benzoilglicocolla: $C^9H^9NO^3$. — L'acido ippurico si trova nell'urina del cavallo ed

---

reschi, *Introduzione allo studio degli*
pag. 422.
onnot Henri, nato nel 1780, morto nel
professore di scienze naturali a Nancy
del giardino botanico. Fece delle ricerche
i la fisiologia vegetale e animale. Studiò
e saturano la potassa nelle piante; diede
di preparazione dell'acido gallico e scoprì
agico, l'acido pectico (1825) e l'apiina; analizzò il fegato di bue; scoprì la glicocolla nel 1820. Nel 1833 scoprì una sostanza esplosiva, la *xiloidina* o *amido fulminante*, e dimostrò la trasformazione del legno in zucchero. Ottenne la leucina per decomposizione della fibrina, della gelatina e della lana, determinò la composizione dell'acido pirogallico; trovò l'acido aconitico nell'*equisetum* (acido equisetico) e nel 1830 scoprì la *populina* che fu poi studiata dal Piria.

Fig. 166. — Cristalli di acido ippurico.

in genere nell'urina degli erbivori. L'urina dell'uomo ne contiene un poco. L'urina degli animali carnivori ne contiene pochissimo. In prima fu confuso con l'acido benzoico ma Wöhler e Liebig dimostrarono che è un acido speciale e ne stabilirono la composizione.

Fig. 167. — Acido ippurico.

L'urina umana ne contiene da 0,2 a 0,3 grammi per litro.

L'acido ippurico cristallizza in bei prismi rombici incolori, brillanti. La fig. 166 rappresenta la forma di alcuni cristalli isolati o riuniti a stella (Robin e Verdeil, Lehmann); alle volte, come si vede, somigliano ai cristalli di fosfato ammonico-magnesico. La fig. 167 rappresenta, l'acido ippurico ottenuto precipitandolo dalle soluzioni concentrate dei suoi sali con un acido energico e la fig. 168 rappresenta, secondo Golding-Bird, l'acido ippurico quale si ottenne da un'urina di cavallo concentrata (era proprio acido ippurico?) o da individui cui fu somministrato dell'acido benzoico.

L'acido ippurico ha sapore amarognolo. È solubile facilmente nell'acqua bollente ma poco nell'acqua fredda (1 p. in 600 p. a 0°). È solubile nell'alcol e pochissimo nell'etere. Ha reazione acidissima.

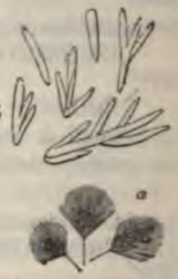


Fig. 168. — Acido ippurico.

Scaldato, fonde a 130°, poi bolle a 250° decomponendosi in benzonitrile, acido cianidrico, acido benzoico e acqua; manda quindi odore di mandorle amare.

L'acido ippurico fatto bollire cogli acidi o cogli acidi diluiti si sdoppia in acido benzoico e in glicocolla (Dessaignes) (1):

$$\begin{matrix} CH^2NHCOC^6H^5 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CH^2NH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + C^6H^5COOH.$$

(1) Dessaignes V., modesto e valente chimico, nato nel 1800 a Vendôme ove morì nel 1885, ed al quale debbonsi molte importanti ricerche di Chimica organica. Scoprì che l'acido ippurico può scindersi in acido benzoico ed in glicocolla (1845) e ne fece poi la sintesi ricombinando l'acido benzoico colla glicocolla (1853). Interessanti le sue ricerche sulla creatina e la guanidina; chiarì i rapporti fra gli acidi succinico, malico e tartarico, scoprì l'acido malonico, da cui ora si fa derivare l'acido urico; trasformò gli acidi tartarici gli uni negli altri e specialmente l'inattivo in racemico e rese così possibile la sintesi di composti con potere rotatorio mentre Pasteur proclamava l'impossibilità di ottenere artificialmente corpi con potere rotatorio. Trovò la trimetilamina nelle piante e l'ottenne dall'urina. Importanti sono le ricerche sugli acidi aspartico, butirrico, succinico, ecc. Uomo privato (era ricevitore del Comune di Vendôme), amante della Scienza, fondò a proprie spese un laboratorio di Chimica, nel quale fece le sue belle ricerche; era membro della Società Reale di Londra e dell'Accademia delle Scienze di Parigi.

Questa decomposizione avviene anche con certi rmenti e anche dentro l'organismo animale; l'urina cavalli che hanno lavorato molto contiene acido ›nzoico e non più acido ippurico.

Viceversa se si scalda in tubi chiusi l'acido ben-ico con glicocolla si ha dell'acido ippurico. Questa asformazione avviene anche nell'organismo ed in-rendo dell'acido benzoico si trova nell'urina del-acido ippurico.

Gli ippurati alcalini sono bene cristallizzati e lubili nell'acqua e nell'alcol; gli ippurati alcalino-rrosi sono solubili nell'acqua e non nell'alcol.

L'acido ippurico oltre che all'esame microscopico riconosce alle reazioni seguenti:

1) Scaldato, fonde, poi si scompone e manda lore di mandorle amare (V. sopra).

2) La soluzione concentrata degli ippurati trat-ta con un acido lascia cristallizzare l'acido ippurico.

3) Scaldato con calce idrata, a secco entro un ibo, sviluppa benzene ed ammoniaca.

4) Gli ippurati alcalini dànno col percloruro di rro un precipitato bruno rosso di ippurato di ferro.

L'acido ippurico è importante nella storia della ochimica; Wöhler pel primo (1824) osservò che acido benzoico introdotto nell'organismo passa nelle rine allo stato di acido ippurico. In seguito poi si conobbe dal Bertagnini (1) che i derivati dell'acido ›nzoico, quali gli acidi cloro, bromo, nitrobenzoici, passano nell'urina allo stato di acidi ippurici sostituiti (cloroippurico, nitroippurico, ecc.); è una vera sintesi che ha luogo nell'organismo, è la glicocolla che reagisce con questi acidi. Acidi analoghi all'acido benzoico, quali l'acido toluico, xilico, salicilico, ecc., passano nell'urina allo stato di acidi azotati analoghi all'acido ippurico, quali sono gli acidi tolurico, salicilurico, ecc. Non solo, ma tutti quei composti che entro l'organismo possono, ossidandosi, trasformarsi in acido benzoico passano nell'urina allo stato di acido ippurico; tali sono l'aldeide benzoica, la salicina, il toluene, ecc. Questa magnifica sintesi:

$$\begin{matrix} CH^2NH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HOCO.C^6H^5 = H^2O + \begin{matrix} CH^2NHCOC^6H^5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

ha luogo, secondo le esperienze di Bunge e Schmiedeberg, fatte sui cani, esclusivamente nei reni.

Essendochè negli alimenti vegetali abbiamo molte sostanze capaci per ossidazione di dare acido benzoico, ne viene che coll'alimentazione vegetale l'urina contiene più acido ippurico.

Butalanina o **Acido** α**amidovalerianico**:
$(CH^3)^2CH.CH(NH^2).COOH$.

Fu scoperta nella milza e nel pancreas (Gorup-Besanez) (2); si trova fra i prodotti di decomposizione degli albuminoidi colla barite. Insieme alla leucina

(1) La classica Memoria di C. Bertagnini trovasi el *Nuovo Cimento*, 1855, t. I, pag. 363.

Cesare Bertagnini nacque il 16 agosto 1827 a ontignoso; fu allievo e poi dal gennaio 1849 aiuto Piria, al quale succedette nella cattedra di Chi-ica a Pisa, quando Piria venne chiamato nella niversità di Torino (novembre 1856).

I primi lavori del Bertagnini riguardano la tra-ormazione degli acidi: nitrobenzoico, canforico, isico e salicilico, nell'organismo (*Gazzetta med. oscana*, t. I; *Nuovo Cimento*, 1855, t. I, pag. 363; *nn. der Chem. und Pharm.*, t. LXXVIII, pag. 100, e XCVII, pag. 248).

Devonsi inoltre al Bertagnini le ricerche seguenti: *erivati nitrici del gruppo benzoile* (*Ann. der Chem.*, LXXIX, pag. 259); *Composti dei bisolfiti colle al-eidi* (*ivi*, t. LXXXV, pagg. 179 e 268, dagli *Annali elle Università Toscane*, 1853, t. III); *Formazione ell'amarina, furfurina e anisina* (*ivi*, t. LXXXVIII, ag. 127); *Sulla sintesi dell'acido cinnamico* (*ivi*, t. C, ag. 125; *Nuovo Cimento*, t. IV, pag. 46); *Sull'alcole isico* con Cannizzaro (*ivi*, t. XCVIII, pag. 188); *ulla preparazione dell'acido malico* (*Nuovo Cimento*, 855, t. II, pag. 306); *Sulla fillirina* (*Ann. der Chem.*, XCII, pag. 159); *Sulla fillarina*, con S. De Luca *ompt. Rend.*, t. LI, pag. 368); *Trasformazione del-ossamide in cianogeno* (*Ann. der Chem.*, t. CIV, ag. 176, e *Nuovo Cimento*, 1857, t. V, pag. 50).

Fu collaboratore di Matteucci e Piria nella ubblicazione del *Nuovo Cimento*, allora il più importante giornale di Chimica e di Fisica che avesse l'Italia.

Bertagnini morì il 23 dicembre 1857 ancora assai giovane; i suoi lavori sono assai ben fatti e di grande importanza. Oltre quello accennato sulla trasformazione degli acidi aromatici nell'organismo, che fu punto di partenza a tante ricerche posteriori di Chimica fisiologica, vanno specialmente ricordati i due seguenti: *Combinazione dei bisolfiti colle aldeidi* e *Sintesi dell'acido cinnamico* (come Chiozza aveva fatto la sintesi dell'aldeide cinnamica). La combinazione dei bisolfiti alcalini colle aldeidi è una reazione generale per le aldeidi e gli acetoni che può servire per ottenere pure queste sostanze; fu ed è sempre utilizzata dai chimici in molte ricerche.

Col Bertagnini l'Italia ha perduto un distintissimo chimico.

(2) Gorup von Besanez, nato nel 1817 in Graz, morto nel 1878 in Erlangen, ove era professore di Chimica dal 1849; nel 1839-1842 studiò a Padova e Monaco. Scrisse una eccellente *Guida all'analisi zoochimica* la cui prima edizione è del 1850 e l'ultima del 1871. Pubblicò un *Trattato di Chimica generale* e uno di *Chimica fisiologica* di cui la 4ª ediz. è del 1878 e fu tradotta in francese; fece delle ricerche sull'analisi del sangue, sui componenti del creosoto, eseguì la sintesi del guajacolo, studiò la pirocatechina, l'ozono, la leucina, il glicogeno, i fermenti diastasici, ecc.

e alla glicocolla riscontrasi fra i prodotti di putrefazione della gelatina. Cristalli prismatici, splendenti; sublima e si scompone prima di fondere. È poco solubile nell'acqua e nell'alcol.

Leucina. — La leucina accompagna generalmente la tirosina ed è molto diffusa nel regno animale. Trovasi fra i prodotti di scomposizione degli albuminoidi e nei depositi urinari. In qualche caso era così abbondante nell'urina che cristallizzava direttamente. Villier (1896) osservò in un caso, che ricercando l'albumina nell'urina per l'azione del calore dopo acidulata con acido acetico, il liquido dopo raffreddamento rimaneva molto opaco e l'intorbidamento di nuovo scompariva scaldando; ciò era dovuto a leucina.

Normalmente si trova in quasi tutti gli organi: fegato, milza, tiroide, timo, reni, cervello, ecc. Trovasi nel sangue e nel pus.

La leucina cristallizza in lamelle, untuose al tatto e spesso si ha in masse sferiche o in aghi (fig. 169).

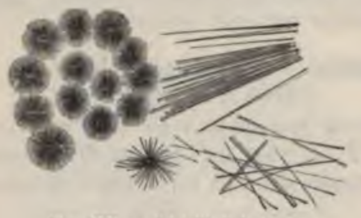


Fig. 169. — Cristalli di leucina.

È inodora ed insipida. È solubile in 38,4 p. di acqua a 14°,5 e più a caldo solubile in p. 50 di alcol a 90 % bollente. È pochissimo solubile nell'alcol e nell'etere. A 270° sublima senza fondere e senza scomporsi. È debolmente levogira. È solubile negli alcali e negli acidi. Scaldata rapidamente sopra 270° si decompone in amilamina e anidride carbonica:

$$C^5H^{10}\begin{cases}COOH\\NH^2\end{cases} = CO^2 + C^5H^{11}NH^2.$$

Ossidata fornisce dell'acido valerianico. La leucina oltre la forma cristallina ha poche reazioni caratteristiche. Evaporata su lamina di platino con acido nitrico lascia un residuo quasi incoloro che scaldato con alcune goccie di soda si colora in giallo e se si concentra con precauzione il liquido si riunisce in una goccia oleosa che non bagna il platino e scorre sulla lamina.

Se in un tubo da saggio si scalda rapidamente un poco di leucina, in parte si sublima e in parte si scompone mandando odore di amilamina.

La leucina comunemente conosciuta è l'acido *α amidocaproico*, ma si conoscono di questo vari isomeri; le leucine estratte dall'organismo animale non sembrano identiche.

La leucina entro l'organismo si trasforma in parte in acido valerianico, ammoniaca ed acido carbonico e l'acido valerianico trovasi infatti negli organi ove trovasi la leucina; pare si trasformi anche, almeno in parte, in urea e forse anche in acido caproico.

Per l'azione del succo pancreatico sugli albuminoidi nell'intestino si forma molta leucina.

La leucina comparisce insieme alla tirosina nell'urina, specialmente in alcune malattie quali il tifo, il vaiuolo e l'atrofia del fegato.

Dalla leucina: $(CH^3)^2CH.CH^2.CHNH^2.COOH$ può trarre origine tanto l'*acido caproico* (per riduzione) quanto l'*acido valerianico* (per ossidazione).

Tirosina: $$C^6H^4\begin{cases}CH^2.CH(NH^2).COOH & 1)\\OH & 2)\end{cases}$$

Scoperta da Liebig (1846) che l'ottenne fondendo la caseina colla potassa. Si trova in molti organi e liquidi dell'organismo, insieme alla leucina, e specialmente nel fegato, pancreas, milza, nel sangue delle vene epatiche e nell'urina (Staedeler (1) e Frerichs) (2), nel formaggio vecchio (da ciò il suo nome da τυρὸς, *cacio, caseina*).

Si ottiene dagli albuminoidi per lunga ebollizione con acido cloridrico o acido solforico. Trovasi fra i prodotti della putrefazione. Si è anche ottenuta sinteticamente.

Scaldando a 200° la caseina in tubi chiusi, con dell'acqua, si forma della tirosina e della leucina.

La tirosina cristallizza in lunghi aghi splendenti, solubili in p. 1900 di acqua fredda e in p. 150 di acqua bollente; è difficilmente solubile nell'alcol, insolubile nell'etere.

La tirosina forma composti colle basi e cogli acidi. È levogira.

(1) Staedeler A. G., nato nel 1821 in Hannover, morto nel 1871. Prima farmacista, poi professore di Chimica a Göttingen e nel 1853 a Zurigo. Fece varie ricerche riferibili alla Chimica fisiologica: sulla bile, sugli acidi biliari, il succo muscolare, gli acidi volatili dell'urina, la leucina e tirosina, la xantina, ecc. Studiò l'acido allossanico, il cloralio, l'acido chinico ed ottenne una serie di derivati dall'acetone. Scrisse una breve *Guida per l'analisi chimica* nel 1865 che fu tradotta in italiano dal prof. Fino.

(2) Frerichs F. Th., nato nel 1819 in Aurich, morto nel 1885 in Berlino, ove era dal 1851 professore di Patologia e Terapia. Cominciò la sua carriera con ricerche di Chimica: sulla composizione delle ossa umane (1843), sulla trasformazione delle sostanze organiche nell'organismo (con Wöhler, 1848), sulla leucina e tirosina nel fegato (con Staedeler, 1853-55), sull'allantoina nell'urina, ecc. Molte analisi chimiche, sue, si trovano nell'*Handwörth. der Physiol.* di R. Wagner. Era clinico, con una solida coltura nella Zoochimica come i suoi assistenti Brieger e Salomon.

›sina in cristalli aghiformi riuniti a stelle
ventaglio e a fasci è rappresentata dalla
'0.
›sina fusa con della potassa fornisce gli
ico e *paraossibenzoico* e dell'ammoniaca.

Fig. 170. — Cristalli di tirosina.

lo fermentare all'aria della tirosina sotto
a del pancreas, si forma dell'*acido idro-*
›rico (Weyl):

$$C^9H^{11}NO^3 + H^2 = C^9H^{10}O^3NH^3$$

ori del contatto dell'aria fornisce del *para-*

›sina si riconosce alle seguenti reazioni:
tirosina scaldata con un poco di acido sol-
colora in rosso e dà un solfoacido; diluendo
e neutralizzandolo con latte di carbonato di
ha un sale solubile di bario; il liquido fil-
olora in violetto col cloruro ferrico (Piria).
e soluzioni di tirosina, mescolate con un
loruro d'oro e una traccia di acido formico,
10 in violetto.
a tirosina, direttamente o le sue soluzioni,
eattivo di Millon un precipitato giallo e
›ollire si ha una bella colorazione rosa e a
›co un precipitato rosso. È la reazione che
che le materie albuminoidi.
›rtanza fisiologica della tirosina è grande;
che costituisce uno dei nuclei aromatici
ansi negli albuminoidi; essa non trovasi
rezioni; abbonda invece nell'intestino ove
dagli albuminoidi per l'azione del succo
co e dei batteri. Secondo le ricerche di
la tirosina è la sostanza madre da cui
origine i diversi derivati fenolici dell'or-
e finalmente il fenolo. La quantità di com-
›matici dell'urina aumenta coll'ingestione d
Dalla tirosina al fenolo si passa successi-
pei composti seguenti:

. . . . . $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.CH(NH^2)COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ 1) 2)

Ac. idroparacumarico $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2CH^2.COOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Paraetilfenolo . . . $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.CH^3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Ac. p. ossifenilacetico $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2.COOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Paracresolo . . . . $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Ac. paraossibenzoico $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Fenolo . . . . . . $C^6H^5.OH$.

Composti questi che tutti, ad eccezione del para-etilfenolo, furono trovati nell'urina.

Si noterà che in certe condizioni la tirosina può trovarsi nell'urina in forma di ***tirosinidantoina:***

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CH^2.CH.NH.CO \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO \text{———} NH \end{matrix}$$

proveniente dall'azione della tirosina sull'urea.

Acido glicocolico. — V. *Bile.*

Acido taurocolico. — V. *Bile.*

Taurina. — V. *Bile.*

Cistina. — V. *Calcoli urinari.*

Acido carbamico e carbamati. — L'acido carbonico è un acido bibasico a cui corrispondono due derivati amidati, l'acido carbamico e l'urea:

$$\underbrace{CO \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}}_{\text{Acido carbonico}} \qquad \underbrace{CO \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OH \end{matrix}}_{\text{Acido carbamico}} \qquad \underbrace{CO \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}}_{\text{Urea.}}$$

L'acido carbamico libero è instabile e non si conosce; si conoscono i suoi eteri che si denominano *uretani*, come ad esempio l'*etiluretano:*

$$CO \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown OC^2H^5, \end{matrix}$$

e si conoscono anche i carbamati metallici, che sono solubili nell'acqua. Il *carbamato di calcio* in soluzione acquosa si decompone per l'azione del calore dando carbonato di ammonio e carbonato di calcio.

Il carbamato di ammonio ha importanza perchè rapidamente scaldato può trasformarsi in urea:

$$CO \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown ONH^4 \end{matrix} = H^2O + CO \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2. \end{matrix}$$

Sottoposto in soluzione acquosa all'azione delle correnti elettriche alternative si trasforma in parte

in urea (Drechsel) (1). Questa trasformazione è interpretata da Drechsel (*Berichte*, XXVII, pag. 1942) nel modo seguente:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\ONH^4\end{matrix}\right. + O = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\ONH^2\end{matrix}\right. + H^2O$$

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\ONH^2\end{matrix}\right. + H^2 = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. + H^2O$$

oppure:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\ONH^4\end{matrix}\right. + H^2 = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^4\end{matrix}\right. + H^2O$$

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^4\end{matrix}\right. + O = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. + H^2O.$$

La trasformazione del carbamato di ammonio entro l'organismo pare avvenga principalmente nel fegato. I carbamati metallici sono velenosi e quando nell'organismo si trova impedita la loro trasformazione in urea si producono disturbi gravi, principalmente nel sistema nervoso.

Urea: $CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right.$. — SINONIMIA: *Ureum*, *Carbodiamide*, *Carbonilamide*, *Carbammide*.

Era inscritta nelle vecchie Farmacopee.

Era usata come diuretico. Ora pare che torni in uso. Klimperer (1896) l'ha trovata utile in soluzione 10 % in diversi casi di nefrolitiasi. Si dava una volta alla dose di gr. 0,5-1 e anche gr. 2 al giorno.

CENNO STORICO. — Fu scoperta da Rouelle 1773 e si descrisse come *Extractum saponaceum urinae;* fu poi ottenuta da Fourcroy e Vauquelin nel 1799. Prout nel 1818 l'ottenne pura e poi Liebig e Wöhler ne determinarono la composizione; nel 1828 Wöhler ne fece la sintesi dal cianato di ammonio e questo fu il primo esempio di sintesi di composti organici.

STATO NATURALE. — L'urea trovasi abbondantemente e sempre nell'urina di cui è il composto azotato più abbondante.

In piccola quantità è diffusa nell'organismo; trovasi: nel sangue, nel cervello, nei muscoli, nella bile, nel fegato, nella linfa, nell'umore vitreo, ecc. Anche le urine degli erbivori, dei rettili e degli uccelli contengono urea. In casi patologici abbonda nel sangue, negli essudati idropici, nelle materie vomitate (uremia), ecc.

SINTESI DELL'UREA. — L'urea può ottenersi in moltissimi modi:

1) Decomponendo con ammoniaca secca il cloruro di carbonile (Natanson, 1856):

$$COCl^2 + 4NH^3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. + 2NH^4.Cl;$$

2) Evaporando una soluzione di cianato di ammonio (Wöhler, 828):

$$NH^4.NCO = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right.;$$

3) Dall'etere carbonico coll'ammoniaca:

$$CO\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + 2NH^3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. + 2C^2H^5.OH;$$

4) Per l'azione del calore sul carbonato di ammonio:

$$CO\left\langle\begin{matrix}ONH^4\\ONH^4\end{matrix}\right. = 2H^2O + CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right..$$

Tecnicamente si prepara facendo passare il gas ammonico secco sul carbonato di fenile tenuto a b. m.:

$$CO\left\langle\begin{matrix}OC^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}\right. + 2NH^3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. + 2C^6H^5.OH.$$

Il fenilcarbonato si ottiene facilmente dal fenol in soluzione alcalina con $COCl^2$.

ESTRAZIONE DALL'URINA. — Si evapora l'urina di uomo a fuoco nudo sino ad $^1/_{10}$ del suo volume, poi a b. m. sino ad $^1/_{15}$. Lasciato raffreddare il liquido denso vi si aggiunge un ugual volume di acido nitrico concentrato e privo affatto di vapori nitrosi; si precipita così il nitrato di urea: $[CO(NH^2)^2.HNO^3]$.

Se l'acido nitrico contenesse vapori nitrosi, questi decomporrebbero l'urea. Si raffredda bene il vaso con acqua o con ghiaccio per facilitare la separazione dei cristalli. Si raccolgono i cristalli su di un imbuto con tappo di lana di vetro, vi si fa passare una corrente di aria e si lavano poi con acqua ghiacciata. I cristalli di nitrato di urea così ottenuti sono generalmente colorati in giallo; si sciolgono, scaldando a b. m., nella metà del loro peso di acqua contenente $^1/_{10}$ di acido nitrico, poi si proietta nel liquido del clorato di potassio finamente polverizzato ed a piccole proporzioni.

Il liquido si scolora rapidamente, ma una certa quantità di urea si decompone; bisogna quindi limitare la quantità di clorato potassico al puro necessario. Quando il liquido non ha più che una colorazione gialla poco scura, si cessa di versare il clorato. Si lascia cristallizzare il nitrato di urea, si asciuga rapidamente alla pompa e si lava con acqua ghiacciata e a poco per volta. In questo modo si ha incoloro.

Per mettere in libertà l'urea dal nitrato, lo si scioglie nell'acqua tiepida e a poco a poco vi si aggiunge del carbonato baritico in polvere: ha luogo la seguente reazione:

$$2[CO(NH^2)^2.HNO^3] + BaCO^3 =$$
$$= 2CO(NH^2)^2 + Ba(NO^3)^2 + H^2O + CO^2.$$

(1) E. Drechsel, nato in Lipsia nel 1843, morto in Napoli nel 1897. Prima assistente di Ludwig, poi professore ordinario di Chimica fisiologica a Berna.

Quando il liquido è neutro alla carta di tornasole, si lascia raffreddare e si filtra per separare il nitrato di bario che è cristallizzato e l'eccesso di carbonato di bario; poi si evapora l'acqua madre, contenente l'urea e del nitrato di bario, a bagno maria sino a secchezza. Il residuo si tratta con alcol concentrato che scioglie l'urea, la quale cristallizza.

Si purifica lasciando sgocciolare l'urea separata dall'alcol, poi sciogliendola di nuovo in due o tre volte il suo peso di alcol caldo, agitando con carbone animale, filtrando e lasciando cristallizzare per raffreddamento.

Dalle acque madri alcoliche per lenta e spontanea evaporazione si ottengono grossi cristalli di urea.

Preparazione sintetica col metodo Wöhler-Liebig. — Il cianato di ammonio: $NH^4.N.CO$ è isomero coll'urea: $CO\begin{smallmatrix}NH^2\\NH^2\end{smallmatrix}$ e può essere trasformato in questa evaporando la sua soluzione acquosa (Wöhler, 1828).

Il cianato di ammonio si separa facendo reagire il solfato di ammonio sul cianato potassico. Bisogna quindi incominciare questa preparazione col prepararsi il cianato di potassio, nel modo seguente:

Il cianato di potassio si ottiene ossidando il ferrocianuro di potassio con biossido di manganese. Si dissecca prima alla stufa il ferrocianuro potassico sino a scacciare tutta la sua acqua di cristallizzazione (3 molecole), poi si polverizza finamente. D'altra parte si dissecca sin verso 200°, in un vaso di ghisa, il biossido di manganese in polvere finissima.

Dopo raffreddamento si mescolano intimamente p. 2 di ferrocianuro con p. 1 di biossido di manganese e si scalda la miscela in una capsula di lamiera di ferro ed a fondo piatto. Prima che la massa sia scaldata al rosso la reazione che già incomincia in alcuni punti si propaga in tutta la massa; delle macchie nere si manifestano in alcuni punti, poi tutta la massa diventa nera. Durante la reazione si ha sviluppo di calore e bisogna agitare bene di continuo con una spatola di ferro per impedire che il cianato di potassio si decomponga. Oltre all'ossigeno del biossido agisce come ossidante anche l'ossigeno dell'aria o coll'agitazione si facilita l'ossidazione. La massa nera diventa pastosa in causa della fusione del cianato, poi diventa molle; allora si cessa di riscaldare.

Il prodotto freddo è durissimo, si polverizza finamente, poi si esamina con acqua fredda che scioglie il cianato potassico e lascia come residuo dell'ossido di manganese e di ferro.

In questa operazione il ferrocianuro si decompone e il cianuro potassico resta ossidato e trasformato in cianato:

$$KCN + O = KCNO.$$

Alla soluzione del cianato si aggiunge una quantità di solfato di ammonio corrispondente a quella del cianato potassico formato nella reazione; pel cianato proveniente da gr. 368 di ferrocianuro secco occorrono gr. 264 di solfato di ammonio, secondo l'equazione seguente:

$$K^6Fe(CN)^6 = Fe(CN)^2 + 4KCN.$$
$$4KCN + 2O^2 = 4KCNO.$$
$$4KCNO + 2(NH^4)^2SO^4 = 2K^2SO^4 + 4(NH^4.N.CO).$$

Aggiunta la soluzione di solfato di ammonio, se la soluzione non è troppo diluita, si separa del solfato potassico cristallizzato. Si decanta il liquido, si lavano rapidamente i cristalli con poca acqua fredda, poi riunite le acque di lavaggio al liquido primitivo si evapora a bagno maria. Cristallizza del solfato potassico che si toglie come il precedente, mentre il cianato di ammonio si accumula nelle acque madri. Si evapora finalmente sino a secco ed in causa dell'azione del calore il cianato di ammonio è trasformato in urea. Il residuo che contiene urea e solfato potassico si tratta con alcol concentratissimo e bollente, in un matraccio ed a bagno-maria. Resta insolubile il solfato potassico mentre si scioglie l'urea.

Si filtra a caldo, si distilla per togliere la maggior parte dell'alcol; per raffreddamento l'urea cristallizza e si purifica poi come fu detto dell'urea estratta dall'urina.

Proprietà fisiche e chimiche. — Cristallizza in grossi prismi rombici incolori che somigliano al sal

Fig. 171. — Urea libera cristallizzata dall'alcol concentrato.

nitro. La figura 171 rappresenta l'urea cristallizzata dall'alcol (Lehmann). Quando è perfettamente pura e secca fonde a 132°, se non è secca fonde a 120°-124° e si scompone più presto. Scaldata al suo punto di fusione o a temperatura di poco superiore si scompone, sviluppa ammoniaca e produce ammelide, biuret ed acido cianurico:

$$2\left(CO\begin{smallmatrix}NH^2\\NH^2\end{smallmatrix}\right) = NH^3 + \begin{smallmatrix}CO\langle NH^2\\ \rangle NH\\ CO\langle NH^2\end{smallmatrix}.$$

È solubilissima nell'acqua: 1 p. si scioglie in p. 1 di acqua fredda e in p. 5 di alcol; nell'etere è quasi insolubile.

L'urea scaldata a 100° con acqua si decompone in CO^2 e ammoniaca; decomposizione che è più pronta se si aggiunge al liquido un *alcali*:

$$CO\langle^{NH^2}_{NH^2} + 2KOH = K^2CO^3 + 2NH^3.$$

In modo simile si decompone se si fa bollire cogli *acidi:*

$$CO\langle^{NH^2}_{NH^2} + H^2SO^4 + H^2O = CO^2 + (NH^4)^2SO^4.$$

Nel primo caso si sviluppa ammoniaca e resta fissata l'anidride carbonica, nel secondo si elimina CO^2 e resta fissata l'ammoniaca dall'acido.

Gli agenti della putrefazione e un fermento che sviluppasi nell'urina producono questa decomposizione dell'urea in *carbonato di ammonio* (V. *Urina*).

Come l'urea può ottenersi dal cianato di ammonio, così essa può trasformarsi in cianato di ammonio; se ad una soluzione di urea si aggiunge del nitrato d'argento e si scalda ottiensi un precipitato bianco di cianato d'argento: AgNCO, un poco solubile nell'acqua bollente e la soluzione contiene del nitrato di ammonio.

L'urea è una sostanza che funziona da base monoacida e da acido monobasico, deboli; si combina cogli acidi dando sali ben cristallizzati, quali il *nitrato di urea:* $CO(NH^2)^2.HNO^3$, l'*ossalato di urea:*

$$[CO(NH^2)^2]^2C^2H^2O^4, \text{ ecc.};$$

gli acidi deboli quali gli acidi carbonico, urico, acetico, lattico, ecc., non si combinano coll'urea; cogli ossidi forma vari composti fra cui i composti seguenti coll'ossido di mercurio:

$$CO(NH^2)^2.HgO;\ 2CO(NH^2)^2.\ 3HgO$$
e
$$CO(NH^2)^2.\ 2HgO$$

forma dei composti doppi anche coi sali, quali ad esempio: $CO(NH^2)^2.NaCl.H^2O$.

Azione dell'acido nitroso. — L'anidride nitrosa decompone l'urea nel modo seguente:

$$CO\langle^{NH^2}_{NH^2} + N^2O^3 = CO^2 + 2N^2 + 2H^2O.$$

Però se si fa agire l'acido nitroso in presenza di acido nitrico, oppure il nitrato mercuroso acido contenente acido nitroso (reattivo di Millon), la reazione va nel senso che per una molecola di urea si sviluppa 1 mol. di azoto: N^2. Ma esaminando meglio la reazione si vede che l'azoto sviluppato appartiene metà all'urea e metà all'acido nitroso e la reazione deve avvenire, secondo Guareschi, nel modo seguente:

$$CO\langle^{NH^2}_{NH^2} + HNO^2 = \underbrace{CO\langle^{OH}_{NH^2}}_{\text{Acido carbamico}} + N^2 + H^2O.$$

$$\underbrace{CO\langle^{OH}_{NH^2}}_{\text{Acido carbamico}} + HNO^3 = CO^2 + NH^4.NO^3.$$

Ossia in una sola equazione:

$$CO\langle^{NH^2}_{NH^2} + HNO^2 + HNO^3 =$$
$$= CO^2 + N^2 + NH^4.NO^3 + H^2O.$$

Azione degli ipocloriti e ipobromiti alcalini. — L'urea è decomposta dagli ipocloriti e ipobromiti alcalini dando azoto, anidride carbonica e acqua:

$$CO(NH^2)^2 + 3NaBrO =$$
$$= CO^2 + N^2 + 3NaBr + 2H^2O.$$

Il reattivo essendo alcalino per un eccesso di soda o potassa rimane l'acido carbonico sotto forma di carbonato e si sviluppa solamente l'azoto (metodo di dosamento secondo Hüfner).

Reazioni dell'urea. — L'urea presenta molti caratteri mediante i quali è facile riconoscerla. Innanzi tutto se non è il caso di riconoscere l'urea libera, bisogna estrarla dai liquidi o dalle miscele in cui si trova, e vale a questo scopo il metodo di estrazione dall'urina. Se il liquido è albuminoso bisogna acidularlo lievemente con acido acetico, coagularlo per ebollizione ed estrarre l'urea dal filtrato. Se poi il liquido da esaminare contiene solo delle piccolissime quantità di urea bisogna trattarlo con 3-4 volte il suo volume di alcol concentratissimo per precipitare gli albuminoidi ed evaporare a b. m. il filtrato. Il residuo deve essere ripreso con alcol assoluto che scioglie l'urea, si filtra e si evapora di nuovo. Se si ha un residuo cristallino se ne esamina l'aspetto.

1) Sciolto in poca acqua una porzione del residuo si divide in due parti, una si tratta con acido nitrico 1,40 purissimo e l'altra con soluzione concentrata di acido ossalico; nel primo caso si avrà il *nitrato di urea* in prismi romboidali o tavole esagonali bianche e brillanti; il nitrato di urea è solubile nell'acqua calda, poco solubile nell'acqua contenente acido nitrico, insolubile nell'etere; nel secondo caso si avrà un precipitato di *ossalato di urea* pochissimo solubile nell'acqua.

La figura 172 rappresenta il nitrato di urea impuro quale si ottiene dall'urina concentrata coll'acido nitrico; la figura 173 rappresenta il nitrato d'urea più puro, quale si ha dal nitrato ordinario scolorato col carbone animale (Lehmann).

La figura 174 rappresenta l'ossalato di urea ottenuto trattando a caldo l'urina concentrata con acido ossalico e lasciando raffreddare (Lehmann).

2) Una porzioncina del residuo solido si mette entro un tubicino di vetro e si scalda rapidamente alla fiamma un poco sopra il punto di fusione dell'urea (130°-150°); si noterà sviluppo di ammoniaca

duo, sciolto in acqua, trattato con poche potassa e poche goccie di soluzione diluita di rame darà una bella colorazione rosa Questa è la cosidetta reazione del *biuret*, perchè per l'azione del calore sull'urea si

g. 172. — Cristalli di nitrato di urea impuro.

Fig. 173. — Cristalli di nitrato di urea puro.

Fig. 174. — Cristalli di ossalato di urea.

l biuret che dà la reazione indicata (Vedi 6).

na parte del residuo, in cui si suppone che vi , si scioglie in poca acqua, e sulla solu- fanno i saggi seguenti:

Scaldata con potassa dà sviluppo di ammo-

b) Trattata con ipoclorito di sodio farà effervescenza (sviluppo di gas azoto);

c) Col nitrato mercurico e carbonato sodico darà precipitato bianco;

d) Col reattivo di Millon (1) darà precipitato bianco ed effervescenza.

Come si forma nell'organismo e come si elimina l'urea. — Le esperienze di molti chimici e fisiologi hanno dimostrato che l'urea si produce in tutti i tessuti dell'organismo ma in quantità assai diverse, e che nei mammiferi il fegato è l'organo in cui la produzione dell'urea è più attiva. Però i metodi di dosamento di piccole quantità di urea nei vari tessuti sono ancora molto imperfetti, e ciò spiega forse le molte ricerche contraddittorie che si hanno.

Ma dove sono molto discordi i chimici ed i fisiologi è nello spiegare l'origine di questa urea che troviamo nell'urina e in tutte le parti dell'organismo. Oggi bisogna necessariamente ammettere che l'urea provenga da reazioni chimiche varie.

In buona parte deve provenire da decomposizione delle materie albuminoidi, e già da lungo tempo l'esperienza ha dimostrato che ad un aumentato consumo di albuminoidi dell'organismo o degli alimenti corrisponde un aumento dell'urea nell'urina. Ma come si formi l'urea degli albuminoidi non sono in tutto d'accordo i chimici. Alcuni vogliono che provenga, almeno in parte, da diretta ossidazione di essi albuminoidi, come parrebbe aver dimostrato il Béchamp e Ritter che ossidarono gli albuminoidi col permanganato potassico. Ma altri (Staedeler, Lœw e Tappeiner) in questa reazione non trovarono urea. Lossen trovò invece della *guanidina*.

Anche se non fosse vero il fatto che per l'ossidazione diretta con permanganato si formi dell'urea dagli albuminoidi, resterebbe l'altro che si forma della *guanidina*, ma la guanidina è un derivato imidico dell'urea ed in essa facilmente si trasforma cogli acidi o colla barite:

$$\underbrace{HN=C\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}}_{\text{Guanidina.}} + H^2O = NH^3 + CO\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$$

Ad ogni modo è piccolissima la quantità tanto di urea quanto di guanidina che si formerebbero in questa reazione col permanganato, e non basterebbe a spiegare l'origine dell'urea.

Secondo altri gli albuminoidi possono dare origine ad urea per *idratazione o idrolisi* e ciò in seguito alle esperienze di Schutzenberger. Ma però da queste esperienze non si può dedurre che gli

reattivo di Millon per l'urea si prepara sciop. 125 di mercurio in p. 170 di acido nitrico a 1,40, poi diluendo la soluzione ottenuta con egual volume di acqua.

albuminoidi dieno per idratazione direttamente dell'urea, essendo eseguite in condizioni affatto diverse (azione della barite a 200°) da quelle che trovansi nell'organismo.

È certamente più probabile che l'urea provenga dagli albuminoidi nel senso che questi dieno prima dei prodotti di decomposizione intermedia i quali poi successivamente possono trasformarsi in urea. E noi sappiamo infatti che dagli albuminoidi possono provenire la glicocolla, la leucina, la tirosina, la creatina, sostanze le quali, introdotte nell'organismo animale, aumentano la quantità dell'urea nell'urina; così pure è di molti altri composti amidati quali l'asparagina, l'acido aspartico, la metilglicocolla. E sotto questo riguardo hanno molto interesse le esperienze di Drechsel il quale per l'azione del cloruro di zinco e dell'acido cloridrico ottenne direttamente dagli albuminoidi la *lisatina* e la *lisatinina*, sostanze basiche deboli, le quali si idratano facilmente dando origine ad urea. E noi sappiamo che già la creatinina idratandosi con facilità fornisce urea e sarcosina.

L'acido urico che proviene dalla decomposizione delle nucleo-albumine, ecc., può essere successivamente trasformato in urea. Wöhler e Frerichs hanno dimostrato che l'acido urico introdotto per le vie digestive o nel sangue, produce un notevole aumento di urea nelle urine nel tempo stesso che comparisce nell'urina l'acido ossalico e l'allantoina (Salkowski).

L'urea può avere altra origine che non sia quella dell'idratazione degli albuminoidi. Essa può provenire anche da reazioni sintetiche e formarsi inoltre da corpi contenenti un solo atomo di azoto, benchè essa ne contenga due; ad esempio, dall'azione dell'acido cianico sulla glicocolla può formarsi *acido idantoico:*

$$\underbrace{CO.NH}_{\text{Acido cianico}} + NH^2.CH^2COOH = \underbrace{CO\begin{cases}NH^2\\NH.CH^2COOH\end{cases}}_{\text{Acido idantoico.}}$$

Già l'acido cianico per l'azione dell'acqua o dell'ammoniaca può trasformarsi in urea:

$$CO.NH + NH^3 = CO\begin{cases}NH^2\\NH^2.\end{cases}$$

Non solo queste sono e possono essere le origini dell'urea ma essa può provenire direttamente dai sali ammoniacali. Nell'organismo troviamo ammoniaca e sali ammoniacali che derivano da scomposizione profonda degli albuminoidi e loro derivati, o forse anche per sintesi diretta dall'azoto per l'azione di agenti riduttori, o per scomposizione di derivati cianici che paiono abbastanza diffusi nell'organismo non solo animale, ma anche vegetale. Il carbonato di ammonio, infatti, può anche artificialmente trasformarsi in urea (1).

$$CO\begin{cases}OAzH^4\\OAzH^4\end{cases} - 2H^2O = CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2.\end{cases}$$

Le esperienze di Knieriemen e di Salkowsky hanno infatti dimostrato che i sali ammoniacali attraversando l'organismo si trasformano, almeno in parte, in urea; non solo ma Schröder ha dimostrato che se nel fegato di un animale si fa circolare del sangue contenente dei sali ammoniacali, questo sangue si arricchisce di urea. Infine, è da osservare che trovasi nell'organismo anche del *carbamato di ammonio*, il quale può essere trasformato in urea.

L'acido carbamico è stato trovato nell'urina alcalina degli erbivori (Drechsel e Abel), in quella del cane (Abel) in quella dell'uomo ed anche nel sangue (Drechsel). L'acido carbamico proverrebbe da ossidazione della leucina, della glicocolla e della tirosina nei liquidi alcalini dell'organismo. La trasformazione dell'acido carbamico, o meglio del carbamato di ammonio, ha luogo principalmente nel fegato.

Schröder ha dimostrato che il carbonato ed il formiato di ammonio si trasformano rapidamente in urea nel sangue che circola nel fegato.

Ma grande interesse hanno le recenti esperienze di Drechsel, il quale ha dimostrato che elettrolizzando con correnti alternative delle soluzioni contenenti carbamato di ammonio si forma dell'urea, in seguito ad azioni ossidanti e riducenti, probabilmente secondo le equazioni date a pag. 281.

Bisogna poi riflettere che sono diffusi nell'organismo gli enzimi ossidanti.

Infine ricordiamo che secondo alcuni l'urea proviene in parte dalla emoglobina, in seguito alla distruzione dei globuli rossi (Paton); l'ossiemoglobina che proviene dalla distruzione dei globuli rossi nel fegato si ossida e si idrata producendo bilirubina, urea, glicogeno, anidride carbonica, ossido di ferro ed acido solforico. Gr. 3,3 di emoglobina darebbero gr. 1 di urea.

Diverse sono dunque le vie per le quali gli albuminoidi direttamente o indirettamente possono dare origine all'urea. E non si può in modo assoluto escludere che anche dall'azoto gazoso che circola nell'organismo non possa trarre origine una parte dell'urea.

Ciò che pare dimostrato si è che l'urea che circola nell'organismo vi è sciolta semplicemente e non

(1) Uno dei mezzi per riconoscere il carbonato di ammonio, che può depositarsi in cristalli su pareti fredde quando si sviluppa da una reazione dell'anidride carbonica insieme ad ammoniaca, consiste nel trasformarlo in urea, scaldando i cristalli, ben asciugati fra carta, entro piccoli tubi chiusi, per 2 giorni a 130°. L'urea formata è caratterizzata colle sue proprie reazioni.

a con altri corpi. Essa viene in condi-
mali eliminata per le vie di escrezione; e
ndizioni patologiche, per le quali non viene
nata, gran parte di essa nell'organismo si
in carbonato di ammonio e può essere
che di morte. L'urea si forma dentro l'or-
nei diversi tessuti ove hanno luogo nume-
ioni chimiche; non si forma nei reni, ed
sportando questi, si accumula l'urea nel
Uno degli organi ove si forma molta urea
o il quale, come abbiamo visto, può anche
mmoniacali produrre l'urea.
imostrato che le materie albuminoidi attra-
il fegato scompaiano, si decompongano ed
ece si formino la glicocolla, la taurina,
colesterina e il glicogeno; non si può dare
zione che rappresenti con qualche certezza
etamorfosi, ma in via ipotetica alcuni, am-
la formola di Lieberkühn per l'albumina,
quazione:

$$C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22} + 20H^2O =$$
$$^2H^5NO^2) + C^2H^7NSO^3 + 7CO(NH^4)^2 +$$
$$+ C^{27}H^{46}O + 5C^6H^{10}O^5 + 3H^2.$$

— Si dà il nome di *ureidi* a quei composti
ano dall'urea per sostituzione di tutto o
suo idrogeno con radicali o gruppi acidi.
mplici ureidi sarebbero, ad es., la *formil-*

$$\left\langle\begin{array}{l}NH.CHO\\NH^2\end{array}\right.$$ ed *acetilurea:* $CO\left\langle\begin{array}{l}NHCOCH^3\\NH^2\end{array}\right.$

urea od *acido parabanico*: $CO\left\langle\begin{array}{l}NH.CO\\ \quad\ \ |\\NH.CO\end{array}\right.$.

vano da una sola molecola di urea si dicono
di, se da due molecole, *diureidi*.
cidi bibasici si hanno le relative ureidi acide
nidridi, come, ad esempio, coll'*acido ossalico*
na l'*acido ossalurico:* $CO\left\langle\begin{array}{l}NH^2COCOOH\\NH^2\end{array}\right.$
erdendo una molecola d'acqua si trasforma
urea od acido parabanico: $CO\left\langle\begin{array}{l}NH.CO\\ \quad\ \ |\\NH.CO.\end{array}\right.$
li queste ureidi nentre o anidridiche hanno
realtà funzione acida, come l'acido para-
erchè il gruppo NH in contatto con vari
rbonili assume funzione acida, come ad es.,
ea diargentica o *parabanato di argento:*

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NAg.CO\\ \quad\ \ |\\NAg.CO\end{array}\right. .$$

mportante ureide è l'*acido urico;* ricor-
rò anche i seguenti:

Acido ossalurico (V. sopra). Fu trovato in piccolissima quantità nell'urina normale.

Allossana: $CO\left\langle\begin{array}{l}NHCO\\NHCO\end{array}\right\rangle CO$ o *mesossalilurea*,

si ottiene per ossidazione moderata dell'acido urico. Ad essa corrisponde l'*acido allossanico:*

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NHCOCOCOOH\\NH^2.\end{array}\right.$$

Ossidando l'allossana si ha l'acido parabanico e cogli agenti riduttori si trasforma in *acido dialurico* e in *acido barbiturico:*

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NHCO\\NHCO\end{array}\right\rangle CH.OH \qquad CO\left\langle\begin{array}{l}NH.CO\\NH.CO\end{array}\right\rangle CH^2$$

Acido dialurico — Acido barbiturico.

L'allossana condensandosi coll'acido dialurico dà origine alla *allossantina:*

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NH.CO\\NH.CO\end{array}\right\rangle C\left\langle\begin{array}{l}N\text{---}CO\\N\text{---}CO\end{array}\right\rangle CO\ \rangle CH.OH.$$

Se poi trattasi con carbonato di ammonio una miscela di allossana e allossantina, si ottiene la *muresside* o *purpurato di ammonio*, che si ottiene anche trattando prima l'acido urico con acido nitrico evaporando e aggiungendo al residuo secco dell'ammoniaca; alla murerside si dà la formola:

$$CO\left\langle\begin{array}{l}N(NH^4).CO\\NH\text{---}CO\end{array}\right\rangle C\left\langle\begin{array}{l}N\text{---}CO\\N\text{---}CO\end{array}\right\rangle CO\ \rangle CH.NH^2.$$

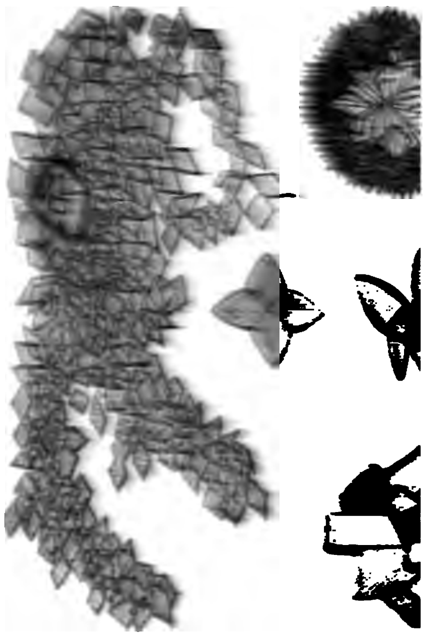
La muresside cristallizza in prismi di color granato.

Allantoina: $CO\left\langle\begin{array}{l}NH.CO\\ \quad\ \ |\\NH\text{-}CH.NHCONH^2.\end{array}\right.$ — Fu scoperta nel 1800 da Vaquelin e Buniva (1) nell'acqua dell'amnios della donna e della vacca; trovasi anche nel liquido allantoideo, nell'urina della vacca e di altri animali a regime latteo (2). Si può ottenere scaldando l'urea coll'acido gliossilico (Grimaux) e anche ossidando l'acido urico col biossido di piombo. Cristallizza in cristalli incolori, inodori, insipidi; è neutra alle carte, solubile nell'acqua calda, insolubile nell'alcol e nell'etere. Col nitrato d'argento ammoniacale dà un precipitato di un sale d'argento bianco, contenente 47,75 % d'argento e che scaldato a 100° si riduce con deposito di argento metallico.

Idratandosi a freddo colla potassa l'allantoina dà l'*acido allantoico:* $CO\left\langle\begin{array}{l}NH^2\ COOH\\ \qquad\ \ |\\NH\ \ CH.NHCONH^2.\end{array}\right.$

(1) ...iva Michele Francesco, nato nel 1761 in
morto nel 1834 in Torino, ove era profes-
edicina nell'Università.

(2) Sulla storia e la formazione dell'allantoina nell'organismo veggasi: Colasanti, *Ricerche fatte nell'Istituto di Farmacol. di Roma,* vol. II, 1895.



… il bar- … sapone con … impuro, … come acido b…

ma dei così detti *urati*, che si distinguono in *ti neutri* e *urati acidi* (1).

Gli urati acidi di potassio, sodio ed ammonio sono o solubili nell'acqua; gli urati neutri di potassio, sodio e di litio sono solubili; l'urato neutro di monio non esiste. Gli urati terrosi (di calcio, magnesio) sono quasi insolubili; gli urati dei metalli pesanti sono insolubili nell'acqua. Gli urati di varie basi organiche, quali la piperazina, la essametilentetramina, la dimetilpiperazina (licetolo) e la lisidina, sono molto solubili nell'acqua.

Riassumiamo come segue la solubilità dell'acido urico, degli urati minerali e degli urati delle basi organiche:

Acido urico	1 p. in	14 a 15,000	p. di acqua	fredda
» »	1 p. in	1900	»	bollente
Urato neutro di potassio	1 p. in	44	»	fredda
» acido di potassio	1 p. in	800	»	»
» » »	1 p. in	75	»	bollente
» neutro di sodio	1 p. in	77	»	fredda
» » »	1 p. in	73	»	bollente
» acido di sodio	1 p. in	1100-1200	»	fredda
» » »	1 p. in	125	»	bollente
» » di ammonio	1 p. in	1600	»	fredda
» neutro di calcio	1 p. in	1500	»	»
» acido di calcio: $(C^5H^3N^4O^3)^2Ca + 2H^2O$	1 p. in	603	»	»
» neutro di magnesio	1 p. in	2700	»	»
» acido di litio	1 p. in	340-368	»	»
» di piperazina	1 p. in	50	»	»
» di dimetilpiperazina (o licetolo)	1 p. in	50	»	»
» di lisidina	1 p. in	6	p. a 18°	
» di essametilentetramina (urotropina)	1 p. in	6	p. a 18°	

L'acido urico è un poco più solubile nelle soluoni di urea che non nell'acqua pura; l'acido solrico concentrato lo scioglie, ma l'acqua lo riprepita. È pochissimo solubile nell'acido cloridrico luito (1 p. in 25,000 di acido cloridrico al 4 $^0/_{00}$). È solubile negli alcali e nei carbonati alcalini, me pure nel borace, nel fosfato di sodio, nel lattato sodio, nei fosfati alcalini e bicarbonati alcalini.

Con i sali alcalini di acidi deboli piuttosto che nplici soluzioni forma degli urati e trasforma i i alcalini neutri in sali acidi. Se si fa agire delcido urico sul fosfato di sodio o sul carbonato di lio si forma del fosfato acido e del bicarbonato sodio:

$$H^4N^4O^3 + Na^2HPO^4 = C^5H^3NaN^4O^3 + NaH^2PO^4$$
$$^5H^4N^4O^3 + Na^2CO^3 = C^5H^3NaN^4O^3 + NaHCO^3.$$

Per l'azione del calore non fonde nè sublima, ma scompone dando acido cianico, acido cianurico, ea, carbonato di ammonio, acido cianidrico e carne. Fatto bollire a lungo con acqua dà *urea* e *ido dialurico:*

$$C^5H^4N^4O^3 + 2H^2O = C^4H^4N^2O^4 + CO(NH^2)^2.$$

L'acido urico trattato con acido nitrico a freddo, l bromo, col clorato potassico e acido cloridrico, con altri ossidanti si sdoppia in allossana e urea:

$$^5H^4N^4O^3 + N^2O + O = \underbrace{C^4H^2N^2O^4}_{\text{Allossana}} + CH^4N^2O.$$

Fatto bollire con biossido di piombo ed acqua si decompone in allantoina e acido carbonico:

$$C^5H^4N^4O^3 + PbO^2 + H^2O = C^4H^6N^4O^3 + PbO + CO^2$$

e per una ossidazione più profonda l'allantoina dà urea ed acido ossalico:

$$C^4H^6N^4O^3 + 2H^2O + O = 2CH^4N^2O + C^2H^2O^4.$$

Cogli agenti riduttori dà reazioni importantissime. Scaldato a 160° con acido jodidrico dà *glicocolla, ammoniaca ed anidride carbonica:*

$$C^5H^4N^4O^3 + 5H^2O = C^2H^5NO^2 + 3CO^2 + 3NH^3.$$

Coll'amalgama di sodio dà prima della *xantina* poi dell'*ipoxantina:*

$$C^5H^4N^4O^3 + H^2 = C^5H^4N^4O^2 + H^2O$$
$$C^5H^4N^4O^3 + 2H^2 = C^5H^4N^4O + 2H^2O.$$

Sostituendo successivamente, mediante i suoi derivati argentici o di piombo col joduro di metile, uno, due, tre o quattro atomi di idrogeno col metile si hanno gli acidi mono, di, tri e tetrametilurici.

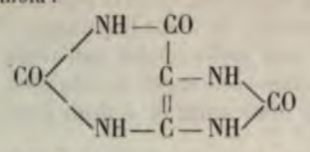
L'acido urico lasciato fermentare all'aria in presenza di fosfato sodico si decompone in carbonato di ammonio, anidride carbonica e *urea* (F. Sestini):

$$C^5H^4N^4O^3 + 4H^2O + 3O =$$
$$= (NH^4)^2CO^3 + CO(NH^2)^2 + 3CO^2.$$

Questo fatto è interessante perchè dimostra il passaggio dell'*acido urico* ad *urea* per una *reazione biochimica*.

(1) Numerosissime e belle figure rappresentanti acido urico e gli urati trovansi in Robin e Verdeil, *Traité de Chimie anat. et Physiol. normale et pathol.*, 3 vol., *avec un Atlas de 45 planches*, Paris 1853.

Costituzione. — L'acido urico può rappresentarsi con la formola:



(Medicus ed E. Fischer). Formola che spiega tutte le reazioni dell'acido urico. Si vegga più innanzi le relazioni dell'acido urico colle basi xantiniche.

Sintesi. — L'acido urico fu sino ad ora ottenuto in tre modi:

1) Fondendo verso 200°-230° una miscela di glicocolla e d'urea (Horbaczewsky):

$$3CO(NH^2)^2 + \begin{array}{l}CH^2NH^2\\ |\\ COOH\end{array} = C^5H^4N^4O^3 + 2H^2O + 3NH^3.$$

Si sapeva infatti dalle esperienze di Strecker che l'acido urico scaldato con H^2O fornisce della glicocolla e i prodotti di scomposizione dell'urea.

2) Fondendo l'urea con l'amide triclorolattica:

$$CCl^3.CH.OH.CONH^2.$$

3) Fondendo l'urea con l'acido cianacetico (1).

Sui rapporti dell'acido urico colle sostanze xantiniche si vedrà più innanzi.

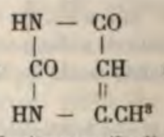
Origine e trasformazione dell'acido urico nell'organismo. — L'acido urico secondo le vecchie teorie sarebbe un prodotto intermedio di decomposizione degli albuminoidi che poi ossidandosi di più si trasformerebbe in urea, acido carbonico ed ammoniaca. Che l'acido urico possa dare dell'urea dentro e fuori dell'organismo è fuori di dubbio; ma che provenga dalla disgregazione di tutte le materie albuminoidi oggi non si può più ammettere. Artificialmente non si è ancora riuscito ad avere dell'acido urico dagli albuminoidi. Si conosce un gruppo di sostanze che scomponendosi dànno materie xantiniche, cioè appartenenti al gruppo urico e queste sono le *nucleine* dei noccioli cellulari le quali anche con esperienze di laboratorio sono capaci di fornire xantina e ipoxantina; l'acido urico nell'organismo proverrebbe dall'ossidazione di questi due prodotti. Nella leucemia, ove vi ha grande distruzione di globuli bianchi, ricchi di nucleina, la quantità di acido urico escreta è circa 10 volte più grande. Horbaczewsky ha notato che dalla polpa della milza si può avere un liquido ricco di nucleina che per ebollizione con acqua dà xantina e ipoxantina e che se si lascia invece a 40° con del sangue arterioso o dell'acqua ossigenata o solamente in contatto di ossigeno fornisce dopo poco tempo dell'acido urico.

L'acido urico non è dunque un prodotto intermedio di decomposizione degli albuminoidi che precede l'urea, ma deriva direttamente dalla decomposizione ed ossidazione delle nucleine.

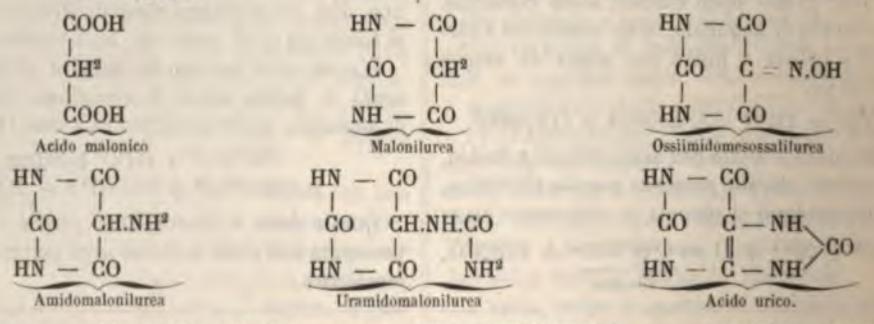
Riguardo però l'origine dell'acido urico negli uccelli, nei serpenti, ecc., questo modo di formazione dalle nucleine non sarebbe che secondario, perchè la maggior parte della materia azotata dell'urina di questi animali è costituita da acido urico e qualunque sia il composto azotato somministrato a questi animali, sia anche dell'urea, si elimina sotto forma di acido urico. In questi animali probabilmente l'acido urico si forma per sintesi tra l'urea e l'acido lattico o altro composto acido a tre atomi di carbonio, come ad esempio:

---

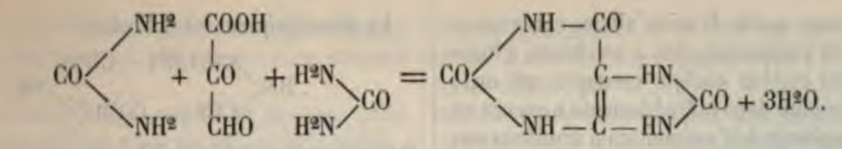
(1) L'acido urico è stato recentemente ottenuto per sintesi da Fischer per altre due vie diverse che ne confermano la costituzione: dall'*etere acetacetico* e dall'*acido malonico*.

Dall'*etere acetacetico*: $\begin{array}{l}COOC^2H^5\\ |\\ CH^2\\ |\\ CO.CH^3\end{array}$ coll'urea si ha il *metiluracile*:  da cui l'acido nitrouracilico, poi il nitrouracile, l'amidouracile, l'acido isodialurico e finalmente l'acido urico.

Dall'*acido malonico* ebbe successivamente:



L'acido urico sarebbe il diureide del composto: $CO = C(OH).COOH$ oppure: $C(OH)^2 = C(OH).COOH$ pseudoforma dell'aldeide mesossalica: $CHO.CO.COOH$ non ancora preparata.



:ido urico viene eliminato per mezzo dei reni
arte rimane distrutto entro l'organismo dando
e ad urea e acidi organici i quali ulteriormente
ndosi dànno CO^2 e H^2O. L'ingestione di acido
nell'organismo aumenta la quantità di acido
nelle urine.

Fig. 181. — Urato acido di sodio.

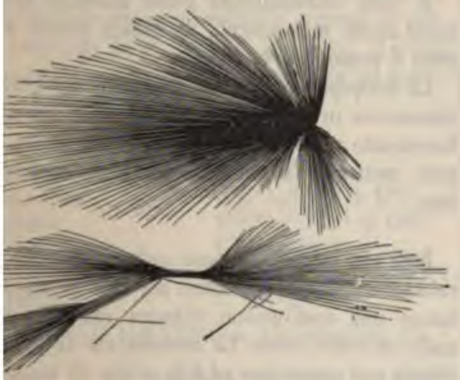


Fig. 182. — Urato acido di ammonio.

Fig. 183. — Urato acido di sodio.

urati acidi trovansi spesso nei depositi urinari.
ggior parte dei depositi rossastri dell'urina
formati da *urato acido di sodio* che al micro-
ha l'aspetto di grani amorfi irregolari o anche
coli cristalli riuniti a stella (fig. 181).
urato acido di ammonio si trova pure nei sedi-
urinari, specialmente delle urine alcaline;
è mescolato coi fosfati terrosi da cui si separa
:qua bollente che lo abbandona in sottili aghi
i a pennello (fig. 182).
figure 183 e 184 rappresentano, secondo Gol

ding-Bird, esattamente l'urato acido di sodio e l'urato di ammonio quali si ottengono saturando l'acido urico con la soda o l'ammoniaca e abbandonando il liquido a cristallizzazione lenta e spontanea.

La figura 185 rappresenta l'*urato acido di calcio* in aghi mescolato con cellule cartilaginose.

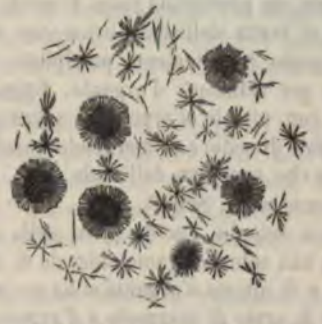


Fig. 184. — Urato acido di ammonio.

Fig. 185. — Urato acido di calcio.

Reazioni caratteristiche dell'acido urico e degli urati. — L'acido urico e gli urati si possono innanzi tutto riconoscere spesse volte all'aspetto microscopico.

Poi si deve tener conto delle sue proprietà di essere quasi insolubile nell'acqua, insolubile nell'acido cloridrico, solubile negli alcali dalla cui soluzione è riprecipitato dagli acidi e anche dall'acido acetico.

Per caratterizzare l'acido urico si hanno principalmente le quattro reazioni seguenti:

1) Se una piccola quantità di acido urico si

tratta con alcune goccie di acido nitrico concentrato e si scalda con precauzione sino a secchezza, a fuoco nudo, si ha un residuo giallo e rossastro agli orli; se a questo residuo dopo raffreddamento o ancora un po' caldo si aggiunge dell'ammoniaca si manifesta una bella colorazione rosso-porpora formandosi la mureside o purpurato di ammonio; questo colore passa all'azzurro se si tratta il liquido con potassa caustica.

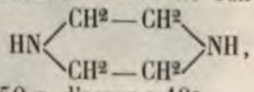
2) L'acido urico riduce il liquido di Fehling; se si scioglie l'acido urico nella soda, poi si aggiunge il reattivo di Fehling e si fa bollire si ha un precipitato bianco di urato rameoso o, se il reattivo di Fehling è in eccesso, un precipitato rosso di ossido rameoso.

3) Se si tratta dell'acido urico con del carbonato d'argento recentemente precipitato il liquido annerisce per riduzione d'argento. Bagnando una cartolina con nitrato d'argento e successivamente col carbonato di sodio e immergendo questa carta in un liquido che contenga dell'acido urico, annerisce istantaneamente (U. Schiff).

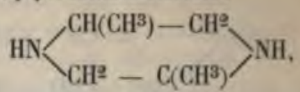
4) Se si scioglie l'acido urico nella soda e si tratta con una soluzione ammoniacale di cloruro di magnesio e di nitrato d'argento si ha un precipitato gelatinoso di urato di magnesio e d'argento.

Solventi dell'acido urico. Urati solubili. — Già da lungo tempo si osservò che l'urato di litio è molto più solubile degli urati di potassio e di sodio e si proposero perciò i sali di litina per l'eliminazione dell'acido urico dall'organismo.

Vi sono molte basi organiche che formano urati ancora più solubili e perciò furono in questi ultimi anni proposte come medicamenti per sciogliere l'acido urico, detti impropriamente *antiurici*. Tali sono i seguenti:

La *piperazina:*  , il cui urato è solubile in 50 p. d'acqua a 18°.

La *dimetilpiperazina* o *licetolo:*



il cui urato si scioglie in 50 parti d'acqua.

La *lisidina* che forma un urato solubile in p. 6 di acqua e la *urotropina* o *essametilentetramina* che forma pure un urato solubile.

La piperidina forma un *urato:* $C^5H^4N^4O^3.C^5H^{11}N$ che è assai solubile nell'acqua anche fredda. Dalla soluzione acquosa con un eccesso di alcol-etere si precipita in polvere bianca, assai solubile in acqua.

La maggior parte delle basi della serie alifatica formano urati solubili specialmente a caldo. La benzilamina, nicotina e metilamina formano urati molto solubili nell'acqua calda (G. Goldschmidt, 1897).

La cosidetta *uricedina* è una miscela di citrato, solfato e cloruro di sodio con citrato di litio.

È stata raccomandata come solvente dell'acido urico anche una miscela di urea e *citrato di litio* sotto il nome di *urosolvina*.

La *litiopiperazina* è un diuretico che trovasi in commercio in forma di polvere bianca, igroscopica, lievemente acida e che bruciata lascia 75 % di cenere costituita in massima parte da carbonato di litio.

Basi xantiniche. — Sono sostanze basiche, generalmente deboli, che hanno per tipo la xantina ed hanno una costituzione chimica che le ravvicina molto all'acido urico. La *xantina*, che si trova molto diffusa nell'organismo ed è la prima di queste basi scoperte, fu trovata nel 1817 da Marcet nei calcoli urinari.

Le principali basi xantiniche sono raccolte nel Quadro seguente:

NOME	FORMOLA	ORIGINE	AUTORI
Adenina	$C^5H^5N^5 + 3H^2O$	Nel pancreas, nel lievito, nel thè	Kossel.
Guanina	$C^5H^5N^5O$	Nel guano, nel pancreas, ecc.	Unger, Strecker, E. Fischer.
Ipoxantina o sarcina	$C^5H^4N^4O$	Milza, fegato, muscoli, ecc.	Schérer, Strecker.
Xantina	$C^5H^4N^4O^2$	Carne, urina, thè, ecc.	Marcet, Strecker, Fischer.
Arginina	$C^6H^{14}N^4O^2$	Nei cotiledoni del lupino e semi di zucca	Schulze e Steiger, 1888.
Teobromina o dimetilxantina	$C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$	Nel *Theobroma cacao*	Woskresensky.
Theofillina o dimetilxantina	$C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$	Nel thè insieme alla caffeina	Kossel.
Caffeina o trimetilxantina	$C^5H(CH^3)^3N^4O^2$	Caffè e thè	Runge, Strecker.
Paraxantina	$C^7H^8N^4O^2$	Urina normale	Salomon.
Eteroxantina	$C^6H^6N^4O^2$	Urina normale	Salomon.
Pseudoxantina	$C^4H^5N^5O$ (?)	Succo muscolare	Schultzen e Filehne.
Carnina	$C^7H^8N^4O^3$	Nell'estratto di carne	Weidel.
Vernina	$C^{16}H^{20}N^8O^8.3H^2O$	*Vicia*, *Trifolium*, segala	Schulze e Bosshard, 1887.

xantiniche sono diffuse nel regno vegetale o animale; ed alcune sono state ottenute ente.
Kossel le basi xantiniche derivano dalle cui sarebbero unite nel nucleo delle cellule. si deboli, ma ben caratterizzate, che dànno e cloroplatinati cristallizzati, i quali non ciati dall'acqua, o solo difficilmente. si non sono ureidi, perchè scaldate con cqua non dànno generalmente urea, idra- funzionano anche come acidi deboli; si ll'ossido di rame dando spesso, quando si ire con acetato di rame, dei composti in- lcune precipitano già a freddo coll'acetato

li queste basi (xantina, pseudoxantina) o coll'acetato di piombo ammoniacale, ma cetato di piombo neutro.
rale queste sostanze in soluzione neutra o ale forniscono col nitrato d'argento un pre- stituito da un derivato argentico, il quale nte è insolubile nell'ammoniaca ed anche nitrico a freddo:

Composto argentico della:

ina	$C^5H^3Ag^2N^5$
ntina . . .	$C^5H^2Ag^2N^4O + H^2O$
ina	$C^5H^2Ag^2N^4O^2 + H^2O$
romina . . .	$C^7H^7AgN^4O^2$
ina	$(C^7H^7N^4O^3Ag)^2AgNO^3$
ina	$C^{16}H^{18}Ag^2N^8O^8$.

i queste basi (xantina, eteroxantina, ecc.) dànno la reazione di Weidel per la xantina. Si tratta la sostanza con acqua di cloro e una traccia di acido nitrico, poi si evapora a secco; ottiensi un residuo giallo che coi vapori ammoniacali si colora in rosso giallo od in rosso sangue. Il residuo che si ha coll'eteroxantina passa ad un bell'azzurro colla soda. È una reazione simile a quella che dà la caffeina coll'acqua di cloro. Una traccia di caffeina trattata con acqua di cloro, ed evaporatane la soluzione, fornisce un residuo rosso bruno, che passa ad un bel rosso violaceo coll'ammoniaca.

Le basi xantiniche evaporate in presenza di acido nitrico dànno un residuo giallo che cogli alcali si colora in ranciato, e spesso anche in porpora, fugace. Questi caratteri distinguono queste basi dalle basi creatiniche.

Fuse cogli alcali, quasi tutte queste sostanze perdono la maggior parte del loro azoto sotto forma di cianogeno; ciò indica che o contengono il gruppo HCN, o può questo formarsi facilmente. L'adenina si può considerare come un polimero dell'acido cianidrico.

Dall'acido urico mediante riduzione con amalgama di sodio si sono ottenute la xantina e l'ipoxantina; però da queste per ossidazione non si è riuscito ad ottenere l'acido urico.

Le analogie col gruppo urico sono pure avvalorate dal fatto che la ipoxantina, la xantina e l'adenina per l'azione dell'acido cloridrico in tubi chiusi forniscono ammoniaca, anidride carbonica e glicocolla, ed acido formico che resta poi decomposto:

$$\underbrace{C^5H^5N^5}_{\text{Adenina}} + 8H^2O = 4NH^3 + CO^2 + 2CH^2O^2 + \underbrace{C^2H^5NO^2}_{\text{Glicocolla}}.$$

$$\underbrace{C^5H^4N^4O}_{\text{Ipoxantina}} + 7H^2O = 3NH^3 + CO^2 + 2CH^2O^2 + \underbrace{C^2H^5NO^2}_{\text{Glicocolla}}.$$

$$\underbrace{C^5H^4N^4O^2}_{\text{Xantina}} + 6H^2O = 3NH^3 + 2CO^2 + CH^2O^2 + \underbrace{C^2H^5NO^2}_{\text{Glicocolla}}.$$

r aveva appunto già osservato che l'acido 'acido jodidrico a 160°-170° fornisce am- anidride carbonica e glicocolla.

$$+ 5H^2O = 3NH^3 + 3CO^2 + \underbrace{C^2H^5NO^2}_{\text{Glicocolla}}.$$

asi stabili, che contengono probabilmente atomico in comune, ed invero si può pas- mente dall'una all'altra base della serie. io, dalla xantina diargentica col joduro di ttiene una dimetilxantina che è identica romina:

$$^4O^2 + 2CH^3J = 2AgJ + \underbrace{C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2}_{\text{Teobromina}}.$$

eobromina monoargentica si può poi, col joduro di metile, ottenere una metilteobromina identica colla caffeina:

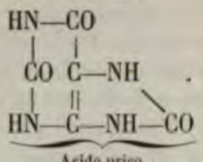
$$C^5HAg(CH^3)^2N^4O^2 + CH^3J = AgJ + C^5H(CH^3)^3N^4O^2.$$

La caffeina è dunque trimetilxantina.

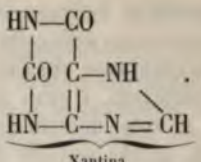
La teofillina argentica: $C^7H^7N^4O^2Ag$, trattata con joduro di metile e alcol metilico a 100°, si trasforma in *metilteofillina*: $C^7H^7(CH^3)N^4O^2$, identica anch'essa colla caffeina. Quindi la teofillina deve essere dimetilxantina.

Le recenti ricerche di Em. Fischer hanno servito a stabilire le formole di costituzione ed i rapporti coll'*acido urico* fra loro delle principali basi xantiniche, quali sono: l'*adenina*, *ipoxantina*, *xantina*, *guanina*, *caffeina*, *teobromina*, *teofillina*, *paraxantina* ed *eteroxantina*.

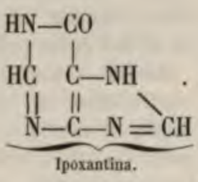
La xantina e l'ipoxantina hanno stretti rapporti coll'*acido urico*, il quale contiene un atomo di ossig in più della *xantina* e questa uno in più della *ipoxantina;* le formole seguenti fan vedere bene i rapp fra queste sostanze:


. . . . $C^5H^4N^4O^3$

Acido urico.

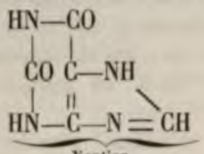

. . . . $C^5H^4N^4O^2$

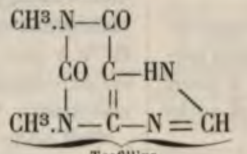
Xantina.

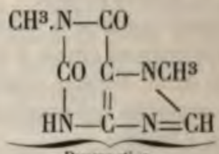

. . . . $C^5H^4N^4O$.

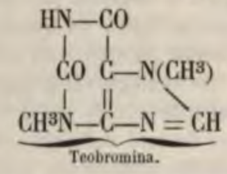
Ipoxantina.

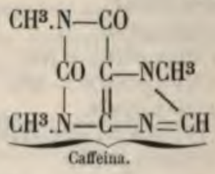
La xantina poi è la sostanza madre, dalla quale derivano la *caffeina* (trimetilxantina), la *teofill* (dimetilxantina) e la *teobromina* (dimetilxantina):


Xantina.


Teofillina.

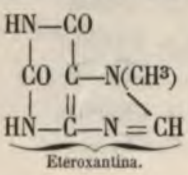

Paraxantina.


Teobromina.

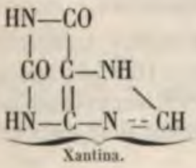

Caffeina.

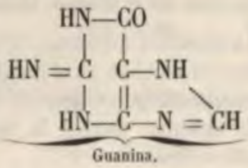
Dall'acido trimetilurico si può avere infatti la caffeina.

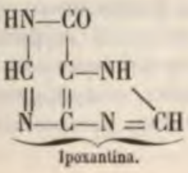
La *eteroxantina* sarebbe la *monometilxantina:*

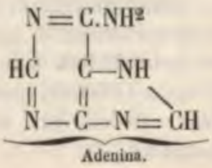

Eteroxantina.

Dalla *guanina* con acido nitroso si ottiene la *xantina* e dall'*adenina* si ottiene la *ipoxantina*. I rapporti fra queste quattro basi e l'acido urico si scorgono benissimo dalle formole seguenti:

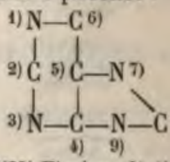

Xantina.


Guanina.

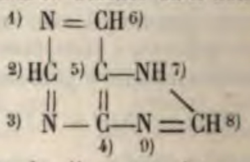

Ipoxantina.


Adenina.

Tutti questi composti urico-xantici si possono derivare da un nucleo unico risultante dall'unione un nucleo piridinico e pirrolico:



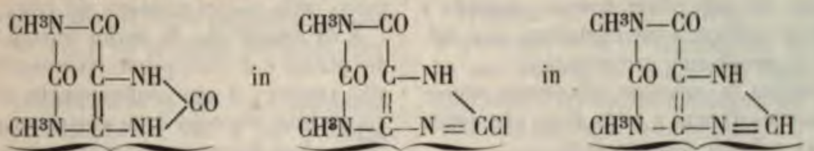
Al nucleo $C^5H^4N^4$ Fischer dà il nome di *puri*



E quindi stando alla nomenclatura di Fische avrebbero:

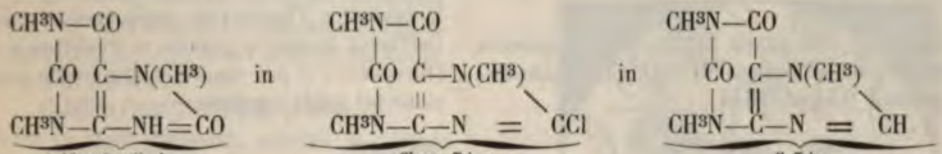
Acido urico = 2.6.8-triossipurino;
Eteroxantina = 7-metil-2.6-diossipurino;
Paraxantina = 1.7-dimetil-2.6-diossipurino
Teobromina = 3.7-dimetil-2.6-diossipurino
Teofillina = 1.3-dimetil-2.6-diossipurino
Caffeina = 1.3.7-trimetil-2.6-diossipur
Guanina = 2-amino-6-monoossipurino;
Xantina = 2.6-diossipurino;
Ipoxantina = 6-monossipurino;
Adenina = 6-aminopurino.

a ciò che è importante qui ricordare è il pas-
io, effettuato da Em. Fischer, dall'*acido dime-
ico* alla *teofillina* e quindi alla *caffeina* e poi il
aggio diretto dall'acido urico alla caffeina. Da
dei composti più diffusi dell'organismo animale,
e è l'acido urico, possiamo ottenere delle basi tanto diffuse nell'organismo vegetale, quali sono la caffeina, la teofillina, ecc. Ed invero l'acido γ dimetilurico, trattato col percloruro di fosforo, dà la cloroteofillina, la quale, ridotta con acido jodidrico, dà la teofillina:



Acido dimetilurico. — Cloroteofillina. — Teofillina.

all'*acido trimetilurico* si ottiene successivamente col percloruro di fosforo la *clorocaffeina* e da questa *affeina* (1):



Acido trimetilurico — Clorocaffeina — Caffeina.

antina: $C^5H^4N^4O^2$. — Scoperta nel 1817 da
cet in un calcolo urinario. Wöhler e Liebig
38) la trovarono in un calcolo che pesava 10-20
mmi, ne stabilirono la formola e ne fecero no-
i rapporti coll'acido urico. Si trova diffusa, in
ola quantità, nell'organismo quasi sempre in-
ne all'*ipoxantina* o *sarcina*; nel fegato, milza,
a, sangue, ecc. Si trova nel thè.

a xantina si deposita per raffreddamento delle
soluzioni in fiocchi bianchi costituiti da grani
cristallini; per evaporazione della soluzione
osa si ha in lamelle. Si scioglie in 14,150-14,580
i d'acqua a 16° e in 1330-1490 parti a 100°;
bile in 1156 parti di acqua bollente, secondo
erer. Precipitata dalla soluzione ammoniacale
acido acetico è più facilmente solubile nell'acqua
ecker, Scherer). Insolubile nell'alcol e nell'e-
. Si scioglie facilmente negli alcali e negli acidi
e pure nell'ammoniaca concentrata e nel carbo-
di ammonio; si scioglie nell'acido solforico con-
rato e non è riprecipitata dall'acqua. Scaldata,
compone senza fondere e già verso 150° dà cia-
o d'ammonio (o meglio: $CO^2.NH^3.HCN.CN$).
solubile nell'ammoniaca bollente e dalla solu-
e col nitrato d'argento precipita il composto:
$^2Ag^2N^4O^2 + H^2O$. Ossidata col clorato potassico
ido cloridrico fornisce allossana e urea.

al suo composto piombico: $C^5H^2PbN^4O^2$ col jo-
o di metile a 100° si ottiene la 3.7-*dimetilxan-
a* o *teobromina*.

ogliendo un metile alla teobromina si ottiene la *eteroxantina* o *monometilxantina*, che in piccola quantità anch'essa fu trovata nell'urina.

La *paraxantina*, che si trova nell'urina, si può considerare come la 1.7-dimetilxantina e coll'introduzione di un metile si trasforma in caffeina.

La teofillina è la 1.3-*dimetilxantina*.

La xantina forma sali cogli acidi e colle basi. Il *cloridrato*: $C^5H^4N^4O^2.HCl$ cristallizza in aghi.

Le principali reazioni, mediante le quali si può riconoscere la xantina, sono le seguenti:

1° Evaporata insieme a poco acido nitrico concentrato lascia un residuo giallo, che per aggiunta di potassa caustica, ma non di ammoniaca, si colora in rosso giallo, che per riscaldamento diventa rosso violetto (Strecker).

Sciogliendo la xantina nell'acido nitrico diluito con metà il suo volume d'acqua, evaporando e trattando con potassa a goccia a goccia il residuo secco, fino a soluzione, poi evaporando a secco di nuovo con cura, si ottiene una massa di colore azzurro indaco, che all'aria umida passa al porpora, poi al rosso e infine al giallo.

2° Scaldando la xantina con acqua di cloro o di bromo e poi evaporando a secco, si ottiene un residuo giallo che per aggiunta di vapori ammoniacali si colora in rosso. Gli altri composti xantici non dànno questa reazione se non quando dopo l'acqua di bromo si aggiunge una traccia di acido nitrico (Weidel).

3° La soluzione acquosa di xantina, anche diluitissima, dà col cloruro mercurico un precipitato bianco (Dürr).

(1) Importantissima per la fisiologia chimica è la
tesi dell'*ipoxantina*, della *xantina*, dell'*adenina*
della *guanina* recentemente effettuata da Em. Fischer (*Berichte*, 1897, t. XXX, pag. 2226). Per cui ora si può dire che tutti i corpi del gruppo uricoxantinico possono ottenersi artificialmente.

4° Una soluzione calda di xantina nell'ammoniaca dà per raffreddamento dei cristalli di xantina ammoniacale. La soluzione ammoniacale dà col nitrato d'argento un precipitato bianco che si riduce a caldo (Strecker). La soluzione di questo composto o della xantina stessa nell'acido nitrico dà col nitrato d'argento un precipitato fioccoso, solubile a caldo nell'acido nitrico, e che cristallizza per raffreddamento in piccoli aghi caratteristici.

5° La xantina in soluzione debolmente ammoniacale coll'acetato di rame a caldo dà un precipitato verde pallido; a freddo non precipita.

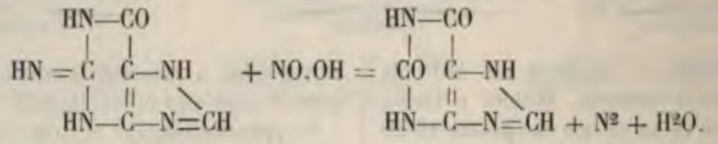
6° Coll'acetato di piombo ammoniacale la xantina precipita completamente, il che permette di separarla dalla ipoxantina.

Guanina. — Nel guano fu trovata una quantità notevole di una sostanza: $C^5H^5N^5O$, che fu denominata *guanina* (Unger, 1844). In principio Unger la confuse colla xantina.

Questa guanina fu poi trovata in piccola quantità nel fegato e nel pancreas dell'uomo, come pure nell'estratto di carne. Fu poi trovata nel polmone, nelle principali glandule, negli escrementi degli uccelli e degli artropodi, nelle concrezioni artritiche dei porci, nella vescica natatoria dei pesci.

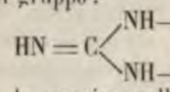
È da notarsi che fu anche trovata nelle gemme dei platani e di altre piante insieme all'ipoxantina e alla xantina; il che confermerebbe l'opinione che questa base provenga dallo sdoppiamento delle nucleine. Essa trovasi ovunque sono delle cellule animali o vegetali che proliferano attivamente.

La guanina è una polvere bianca, amorfa, insolubile nell'acqua, alcol ed etere. Si combina, come la xantina e l'ipoxantina, cogli acidi e colle basi. Coll'acido nitroso la guanina si trasforma in xantina (Strecker) e si può rappresentare questa trasformazione nel modo seguente:



Coll'acido cloridrico e clorato potassico si decompone, dando la *guanidina*, dell'acido parabanico e dell'anidride carbonica. In modo analogo l'acido urico e la xantina si decompongono, dando urea ed allossana.

Dalla formola soprascritta della guanina si capisce facilmente come possa dare della guanidina, di cui contiene il gruppo:



Se si scioglie la guanina nell'acido cloridrico e si aggiunge una soluzione satura di acido picrico si ottiene a poco a poco un precipitato cristallino.

La guanina evaporata con acido nitrico concentrato lascia un residuo giallo, che con potassa caustica dà un colore rosso, che per evaporazione passa al violetto porpora od azzurro.

La soluzione di guanina dà col nitrato d'argento il composto: $C^5H^5N^5O.AgNO^3$.

La guanina entro l'organismo si trasforma in acido urico.

La formola sovrascritta indica bene i rapporti della guanina coll'acido urico e colla xantina.

Ipoxantina o Sarcina: $C^5H^4N^4O$. — Scoperta da Scherer (1) nella milza, e nei muscoli da Strecker. Se ne trovano traccie nell'urina. Si trova insieme all'adenina e guanina nei tessuti animali ricchi in nucleine. Esiste nel sangue e nell'urina dei leucemici quasi sempre insieme alla xantina.

Si può ottenere insieme alla xantina dall'estratto acquoso dei muscoli; si separa dalla xantina per la difficile solubilità del cloridrato. Sciogliendo la miscela nell'acido cloridrico concentrato, poi aggiungendo dell'acqua precipita il cloridrato d'ipoxantina, che è quasi insolubile nell'acqua, e rimane sciolto il cloridrato di xantina.

L'ipoxantina cristallizza in aghi sottili, solubili in 78 p. di acqua bollente e in 300 p. d'acqua fredda, quasi insolubile nell'alcol.

Sopra 150° si decompone. Ossidata con permanganato potassico si trasforma in xantina.

Coll'acido cloridrico dà un cloridrato:

$$C^5H^4N^4O.HCl$$

in aghi, che dà un cloroplatinato.

Si scioglie nella potassa, nella soda e nell'ammoniaca, ma è riprecipitata dall'acido acetico e anche dall'acido carbonico.

Scaldata con acido nitrico a 1,4 ed evaporata a secco fornisce un residuo giallo, che colla soda si colora in rosso o in ranciato. Però se si adopera l'acido diluito (a 1,2) non dà più la reazione. Ciò la

(1) Scherer J. J., nato nel 1814 in Aschaffenburg, dottore in Medicina, professore a Würtzburg. Studiò le materie coloranti della bile, trovò lo zucchero nei muscoli, fece molte ricerche intorno la xantina, ipoxantina e guanina nell'organismo, indicò un mezzo per riconoscere il fosforo in ricerche tossicologiche. Scrisse un *Trattato di Chimica applicata alla Medicina e Farmacia* (1859).

dalla xantina e dalla guanina, che dànno
ite la reazione coll'acido a 1,2.

ia: $C_5H_5N_5 + 3H_2O$. — Scoperta da Kossel
. Si può estrarre dai tessuti vegetali e ani-
pancreas, milza e altre glandule. Si può
decomponendo alcune nucleine cogli acidi
rovasi spesso nel regno vegetale ed abbonda
lie del thè. È un polimero dell'acido ciani-

ina cristallizza in lunghi aghi splendenti,
, contenenti $3H_2O$, che a 54° diventano
perdendo l'acqua. È poco solubile nel-
nell'alcol, insolubile nell'etere. Cogli acidi
cali forma dei composti molto solubili.
ido nitroso fornisce 70 % di ipoxantina.
a 180°-200° con HCl si decompone in glico-
moniaca, acido formico e anidride carbonica.
ato di adenina:

$$C_5H_5N_5.C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$$

a in aghi giallastri, solubili in appena
di acqua ed è ancora meno solubile in un
i soluzione di picrato di sodio. Su questo
hns ha basato un metodo di dosamento del-
(1).

a: $C_7H_8N_4O + H_2O$. — È una base tro-
estratto di carne.
massa polverulenta, solubile nell'acqua
chissimo nella fredda, insolubile nell'alcol e
. La soluzione acquosa ha reazione neutra.
a di bromo o coll'acido nitrico si decom-
della *ipoxantina*.
cloridrato è cristallizzato.

Guanidina e basi creatiniche.

line. — Nel 1861 Strecker ossidando la
con clorato potassico ed acido cloridrico
na base energica, che denominò *guanidina*:
quale si può considerare come *imidourea*:

$$\underbrace{OC\langle{}^{NH_2}_{NH_2}}_{\text{Urea}} \qquad \underbrace{HN = C\langle{}^{NH_2}_{NH_2}}_{\text{Guanidina o Imidourea}}$$

para scaldando il solfocianato di ammonio.
i nei semi della veccia e succo della barba-
zucchero.
nidina è una sostanza cristallina, solubile
e alcol, caustica, deliquescente, che attira
ll'aria. Fatta bollire con barite dà urea ed
ca:

$$= C\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + H_2O = NH_3 + OC\langle{}^{NH_2}_{NH_2}.$$

endo l'idrogeno della guanidina con radi-
ici od acidi si ottengono le *guanidine*, che
basi monoacide.

. *für physiol. Chem.*, t. XIV, pag. 533.

Il cloridrato di *guanidina*: $CH_5N_3.HCl$ (*guanidinum chloratum*) è una polvere bianca, cristallina, neutra, solubile nell'acqua e nell'alcol, che fu proposta in Terapeutica. Fra le guanidine quelle che interessano di più nel nostro caso sono la *creatina* e la *creatinina*.

Creatina: $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$. — La creatina fu scoperta nel 1834 da Chevreul nel brodo di carne. La sua formola fu stabilita da Liebig (1847) nel suo classico lavoro *Sui costituenti del succo muscolare*, e la costituzione da Strecker.

La creatina (da κρέας, carne), oltre a trovarsi nella carne, si trova nel cervello, nel sangue, nel latte, negli essudati, nel liquido amniotico.

Fig. 186. — Cristalli di creatina.

Il metodo più conveniente è di estrarla dalla carne col metodo di Liebig o con quello di Staedeler. Si può estrarre anche dall'urina, ma in questa quasi mai preesiste formata, ma durante il processo di estrazione si forma per idratazione dalla *creatinina*, che costantemente trovasi nell'urina.

Volhard l'ottenne per sintesi nel 1869, combinando la metilglicocolla o sarcosina con la cianamide.

La creatina cristallizza in bei prismi romboidali (fig. 186), incolori, brillanti, di sapore lievemente amaro. Cristallizza con 1 molecola di acqua di cristallizzazione, che perde a 100°. È solubile in p. 74 di acqua a 18° e molto più nell'acqua bollente e nell'alcol. Scaldata sopra 100° si decompone. Ha reazione neutra.

La creatina forma un *cloridrato* cristallizzato. Si combina anche con ossidi metallici.

La creatina deve essere considerata come *acido metilguanidinacetico*:

$$HN = C\langle{}^{NH_2}_{NCH_3.CH_2COOH}$$

cioè come guanidina, in cui i due atomi di idrogeno di un gruppo NH_2 sono sostituiti da un metile CH_3 e dal residuo dell'acido acetico $CH_2.COOH$. Ed infatti:

1) Cogli acidi a caldo o per lunga ebollizione delle sue soluzioni si trasforma in creatinina:

$$NH = C\begin{cases} NH^2 \\ NCH^3.CH^2COOH \end{cases} - H^2O = \underbrace{NH = C\begin{cases} NH - CO \\ NCH^3.CH^2 \end{cases}}_{\text{Creatinina.}}$$

2) *Ossidata* col PbO^2 o HgO dà *metilguanidina:* $NH = C\begin{cases} NH^2 \\ NHCH^3. \end{cases}$

3) Coll'*acqua di barite* all'ebollizione dà urea e *sarcosina* (*metilglicocolla*):

$$NH = C\begin{cases} NH^2 \\ NCH^3.CH^2.COOH \end{cases} + H^2O = NH^2.CONH^2 + \underbrace{NHCH^3.CH^2.COOH}_{\text{Metilglicocolla.}}$$

Coll'ipobromito di sodio si decompone.

La creatina proviene dalla disassimilazione degli albuminoidi e specialmente nei muscoli. Si elimina almeno in parte colle urine sotto forma di creatinina. Pare che anche la creatina contribuisca alla formazione di urea.

La creatina si riconosce oltrechè alla facilità con cui cristallizza, anche perchè scaldata con acido cloridrico si trasforma in creatinina e questa può riconoscersi alle sue proprie reazioni.

La creatina non è precipitata dal nitrato d'argento nè dal nitrato d'argento ammoniacale, però se una soluzione concentrata di creatina si tratta con nitrato di argento poi con poca potassa diluita, si ha un precipitato bianco; continuando ad aggiungere la potassa il precipitato bianco si discioglie e si ha un liquido giallo che, dopo alcuni momenti, si rapprende in una massa gelatinosa tanto consistente che si può rovesciare il vaso. Questa massa lasciata a sè imbrunisce e specialmente a caldo annerisce (R. Engel).

Aggiungendo un poco di sublimato e poca KOH ad una soluzione satura di creatina si ha un precipitato bianco che annerisce a caldo (R. Engel).

Non precipita col joduro di potassio jodurato. Non riduce il ferricianuro come fanno molte ptomaine.

Precipita in bianco il nitrato mercurico, in presenza di un poco di carbonato sodico.

Creatinina: $C^4H^7N^3O$: $NH = C\begin{cases} NH - CO \\ N(CH^3).CH^2. \end{cases}$

La creatinina si trova costantemente nell'urina umana e degli altri mammiferi. Trovasi nel latte e nel sudore, secondo alcuni. Pare che in quei casi in cui si è trovato la creatinina all'infuori dell'urina, essa provenga da trasformazione della creatina durante il processo di estrazione.

Però si trova la creatinina nelle feci dopo un eccesso di alimentazione azotata, come pure, sembra, fu trovata nel sudore, nei vomiti, ecc.

Si prepara facendo bollire una soluzione di creatina con acido solforico al 20 %, poi neutralizzando col carbonato baritico, filtrando, facendo bollire di nuovo ed evaporando sino a cristallizzazione.

Si può estrarre dall'urina col metodo di Neubauer.

La creatinina cristallizza in prismi rombici più solubili nell'acqua e nell'alcol che non la creatina. È una base abbastanza energica, forma sali ben cristallizzati e sposta l'ammoniaca dai sali ammoniacali. Ha reazione alcalina. Per ebollizione con barite si decompone in metilidantoina e ammoniaca:

$$HN = C\begin{cases} NH - CO \\ N(CH^3).CH^2 \end{cases} + H^2O = CO\begin{cases} NH - CO \\ N(CH^3).CH^2 \end{cases} + H^2O.$$

Fatta bollire con ossido di mercurio dà come la creatina acido acetico e metilguanidina.

La creatinina dà col cloruro di zinco un clorozincato: $(C^4H^7N^3O)^2.ZnCl^2$ detto impropriamente cloruro doppio di creatina e di zinco, la cui forma cristallina è rappresentata dalla figura 187. Questo composto è assai solubile nell'acqua bollente, pochissimo invece nell'alcol freddo e concentrato; 1 p. di questo composto si scioglie in p. 9217 di alcol a 98 % e in p. 5743 di alcol a 87 %. Neubauer utilizza la formazione di questo composto per dosare la creatinina nell'urina; adopera una soluzione alcolica di cloruro di zinco del peso specifico 1,20.

Se ad una soluzione di creatinina si aggiungono poche goccie di soluzione di nitroprussiato sodico, poi a goccia a goccia una soluzione al 10 % di carbonato sodico si ha un bel colore rosso rubino che dopo un certo tempo passa al giallo ed allora scaldato con acido acetico si colora in azzurro (reazione di Weyl).

L'acetone e l'etere acetacetico dànno la stessa reazione.

Guareschi (1) ha fatto vedere che altre sostanze

(1) *Ann. di Chim. e di Farm.*, 1887 (4), vol. V, pag. 195; *Berichte d. deut. Chem. Gesell.*, 1888, Ref. pag. 37

contengono come la creatinina il gruppo: CH^2—CO— attaccato all'azoto dànno la reazione Weyl: tali sono la idantoina, la metilidantoina a tioidantoina ed ora si può aggiungere anche lte idantoine sostituite (ricerche inedite).

Una bella reazione è anche quella coll'acido pico. Trattando una soluzione di creatinina con a soluzione di acido picrico ed alcune goccie di a o potassa caustica si colora, *già a freddo*, in so intenso. Secondo la concentrazione la intensità colore va dal giallo ranciato al rosso sangue. nsibilità $^1/_{5000}$ (Jaffé, 1886).

Fig. 187. — Cloruro doppio di creatina e zinco.

Il glucosio non dà questa reazione a temperatura linaria, neppure dopo lungo tempo.

Johnson aveva creduto di trovare delle differenze meriche tra la creatinina della carne, delle urine a sintetica; Toppelius e Pommerehne (1896) mno dimostrato che ciò è inesatto. Si conosce sino ora una sola creatinina.

Metilidantoina: $CO\left<\begin{matrix}N(CH^3).CH^2 \\ | \\ NH — CO\end{matrix}\right.$. — La metilidantoina si forma per scomposizione della creatina con barite (V. sopra). Guareschi e Mosso (1) lle loro ricerche sulle ptomaine trovarono la metilidantoina nella carne fresca di vitello; alle volte quantità notevoli, alle volte in piccole quantità. bertoni (1883) la trovò in piccola quantità nella rne del cane.

Grossi cristalli incolori, che sembrano rombici, solubili nell'acqua e nell'alcol, poco nell'etere freddo; la soluzione acquosa ha lieve reazione acida; 1 p. si scioglie in p. 4,4 d'acqua a 16°. Fonde a 159°-160°. Non precipita col nitrato d'argento anche ammoniacale. Riduce a freddo il nitrato mercuroso.

Trattando una soluzione di metilidantoina con nitroprussiato sodico poi con carbonato di sodio si ha una bella colorazione rosso-violetta che poi per ebollizione con acido acetico passa all'azzurro (Guareschi, 1887).

Vi è un graduale passaggio dalla creatina, alla creatinina, alla metilidantoina da cui poi la metilguanidina, sarcosina e urea (Guareschi) (2); la metilidantoina sarebbe il prodotto intermedio di trasformazione della creatina e creatinina (Guareschi e Mosso).

Arginina: $C^6H^{14}N^4O^2$. — Questo composto che trovasi nei germogli dei semi è un prodotto di trasformazione degli albuminoidi. Deve avere importanza per la costituzione di questi. L'arginina si scompone colla barite in *urea* e *ornitina* o acido *diamidovalerianico* (Schulze e Winterstein, 1897):

$$C^6H^{14}N^4O^2 + H^2O = CO(NH^2)^2 + C^5H^{12}N^2O^2$$

e quindi si deve considerare come un derivato della guanidina:

$$HN = \overset{\displaystyle NH^2 \atop |}{C}.NH.CH^2CH^2CH^2.\overset{\displaystyle NH^2 \atop |}{CH}.COOH.$$

Derivati dell'indolo.

L'indolo è un nucleo azotato da cui si fanno derivare un gran numero di sostanze fra cui l'indigotina e gli altri derivati dell'indaco.

L'*indolo:* $C^6H^4\left<\begin{matrix}CH \\ NH\end{matrix}\right>CH$ si può ottenere dall'indigotina: $C^{16}H^{10}N^2O^2$ quando questa si riduca profondamente per mezzo della distillazione con polvere di zinco.

L'indigotina quando è ossidata con acido nitrico si trasforma in isatina: $C^8H^5NO^2$ e questa per riduzione successiva coll'amalgama di sodio fornisce:

$C^8H^7NO^2$ . . . . diossiindolo.
C^8H^7NO . . . . ossindolo.
C^8H^7N . . . . indolo.

L'indolo poi può ottenersi per sintesi in varî modi ma specialmente dall'acido ortonitrocinnamico per fusione con potassa caustica e limatura di ferro:

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CH = CH.COOH \\ NO^2\end{matrix}\right. + Fe^2 = 2FeO + CO^2 + C^6H^4\left<\begin{matrix}CH \\ NH\end{matrix}\right>CH.$$

Ciò che interessa osservare nel nostro caso è che indolo e molti suoi derivati si possono trovare nell'organismo animale in condizioni normali, e più, in condizioni patologiche. I composti di questo gruppo

(1) Ricerche chimiche, fisiologiche e medico-legali, in *Rivista di Chimica med. e farm.*, 1883; *Journ. für rakt. Chem.* (2), t. XXVII, pag. 425 e t. XXVIII, pag. 504 (Riassunto di Drechsel) e *Bull. Soc. Chim.*, 1884.

(2) Guareschi, *Introduzione allo studio degli alcaloidi*, pag. 421.

trovati sino ad ora nell'organismo animale sono i seguenti:

Indolo, acido indossilsolforico, scatolo, acido scatossilsolforico, acido scatolcarbonico e acido scatolacetico, indigotina, indirubina.

Questi corpi o si trovano fra i prodotti di putrefazione degli albuminoidi o provengono da trasformazioni successive dell'indolo.

Indolo. — Si forma per putrefazione delle materie albuminoidi o per fusione delle medesime con potassa caustica. Si produce nell'intestino per l'azione dei batterî sui prodotti di digestione degli albuminoidi.

L'indolo è in cristalli incolori, di odore fecale, fusibili a 52°, assai solubili nell'acqua calda, poco solubili nell'acqua fredda, solubili facilmente nell'alcol e nell'etere. È una base debole. Distilla col vapore d'acqua.

Le soluzioni acquose di indolo trattate con acido nitroso o con una miscela di nitrito e acido solforico dànno un precipitato voluminoso rosso, costituito dal nitrato di nitroso-indolo:

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ N.NO \end{matrix} \right\rangle CH.HNO^3.$$

Le colture del bacillo del colèra dànno questa reazione (detta *rosso del colèra*), che è appunto caratteristica dell'indolo.

Se si bagna con acido cloridrico una scheggia di legno di faggio e si mette in contatto coi vapori di indolo, il legno di faggio colorasi in rosso.

L'indolo si produce, come abbiamo detto, principalmente nell'intestino per decomposizione degli albuminoidi e viene eliminato in parte colle feci, e in parte viene riassorbito, poi trasformato in acido indossilsolforico o in acido indoglicuronico e poi eliminato per le urine; Baumann ha osservato che quando si disinfetta bene l'intestino mediante buoni antisettici quali il calomelano non si trova più indossilsolfato di potassio nelle urine. Invece tutte quelle cause che aumentano la putrefazione nell'intestino aumentano il solfo combinato dell'urina, e l'indolo.

Pare anche che l'indolo possa prodursi per scomposizione degli albuminoidi entro le cellule o nei liquidi dell'organismo perchè in certi casi patologici l'indossile dell'urina permane anche quando l'intestino è ben disinfettato.

Indossilsolfato di potassio. Indigotina e Indirubina. — Di questi composti sarà tenuto parola nel capitolo riguardante le materie coloranti dell'*Urina*.

Scatolo o metilindolo: $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C.CH^3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH$ (da σκατόν, *feci*).

Scoperto da Brieger nelle parti volatili delle feci umane. Si trova fra i prodotti di putrefazione delle materie albuminoidi; si forma fondendo gli albuminoidi con potassa caustica, così pure dalla stricnina.

Cristallizza in lamelle incolore di odore fecale ripugnante, fusibili a 93°-94°; distilla col vapore d'acqua. È meno solubile nell'acqua dell'indolo; solubile in alcol, etere e cloroformio. Coll'acido nitroso non si colora in rosso, come non colora il legno di faggio bagnato con HCl. Scaldato con acido nitrico diluito e acido cloridrico si colora in violetto. È eliminato per mezzo dell'urina allo stato di *acido scatossilsolforico.*

Acido scatossilsolforico:

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C\text{-}CH^3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.OSO^3H.$$

In piccola quantità si trova nell'urina normale; cogli acidi si decompone dando lo *scatossile:*

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C.CH^3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.OH.$$

Lo scatolo pare si formi principalmente nelle affezioni del grosso intestino e l'indolo in quelle dell'intestino tenue.

Acido scatolcarbonico: $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C.CH^3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.COOH.$ — Trovato dai fratelli Salkowsky fra i prodotti di putrefazione degli albuminoidi. Si ottiene anche dagli albuminoidi con certi bacilli. Ed anche per l'azione del Na e CO^2 sullo scatolo.

Cristallizza dall'acqua o dal benzene, bollenti. Fonde a 164°.

Acido scatolacetico: $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C(CH^3) \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.CH^2COOH.$ — Fu anch'esso trovato fra i prodotti di scomposizione degli albuminoidi per l'azione di alcuni bacilli.

Composti cianici.

I composti cianici sono molto diffusi nel regno vegetale e nel regno animale; sono sostanze facilmente trasformabili e possono dare origine a molti corpi che si trovano nell'organismo animale; per cui è bene che se ne faccia almeno un breve cenno.

Composti cianici si formano sempre quando si distillano a secco gli albuminoidi e sappiamo infatti che l'*olio animale di Dippel* greggio contiene molto cianuro di ammonio e un gran numero di nitrili. I nitrili si ottengono pure ossidando profondamente gli albuminoidi, per esempio, con biossido di manganese ed acido solforico.

Molte piante, specialmente di Giava, contengono libero l'acido cianidrico ed il *Pangium edule* ne con-

/o, libero; alle belle ricerche di Treub si studio della localizzazione dell'acido cianile piante; sembra questo uno dei primi r la sintesi degli albuminoidi nei vegetali. e sostanze organiche si considerano come dell'acido cianidrico e tali sono *l'amidole:* $(CN)^2CH.NH^2$ e *l'adenina:* $C^5H^5N^5$; è na base diffusissima nelle piante e negli specialmente nelle glandole.

uo pure nelle piante molti composti, quali ina, che per l'azione dei fermenti si scomdando acido cianidrico e troviamo anche iti solforati cianici quale l'essenza di senape ocianato di allile, ecc.; rinvengonsi pure mposti nell'organismo animale e noi sape l'acido solfocianico o il solfocianato di rovasi normalmente nella saliva, nello stoll'urina, ecc.

ato di ammonio: $C \begin{smallmatrix} \diagup ONH^4 \\ \equiv N \end{smallmatrix}$ è isomero del-

$O \begin{smallmatrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2 \end{smallmatrix}$ e in essa facilmente si trasforma; uò ammettere che anche nell'organismo rea provenire in parte da acido cianico o o di ammonio.

ricordiamo che dei derivati di isonitrili si nel veleno dei batraciani e pare anche nel alcuni serpenti, delle salamandre, ecc.

qui da notare che l'acido cianidrico, i cianitrili grassi introdotti nell'organismo si uno in acido solfocianico che passa nella trasformazione avviene col solfo degli alli; anche col solfo della cistina il cianuro passa allo stato di solfocianato nelle urine. 'ascheles, 1895).

ti di scomposizione degli albuminoidi, non ti. -- In questo gruppo troviamo varie socui non si conosce la costituzione e neme la funzione; tali sono *l'acido carnico*, la *na*, *l'acido inosico*, *l'escretina*, la *jecorina*, *ina*, ecc., di cui sarà fatto cenno parlando ne, del fegato, ecc.

IV. SOSTANZE NON AZOTATE

Sono numerose le sostanze non azotate che possono trovarsi nell'organismo animale. Queste possiamo distribuirle nei gruppi seguenti:

1) Grassi;
2) Carboidrati;
3) Acidi grassi ed aromatici;
4) Idrocarburi, alcoli, fenoli, ecc.

1) Grassi. — Abbondano i grassi nell'organismo animale. Costituiscono il *tessuto adiposo* o *adipe*.

Il tessuto adiposo consta di una membrana di tessuto congiuntivo o connettivo contenente il grasso liquido entro cellule, con un poco di pigmento giallo. Il grasso è diffuso in tutte le parti dell'organismo, però alcune ne contengono di più, altre di meno:

Quantità di grasso contenuto nelle diverse parti dell'organismo animale.

Sudore	0,001 %
Corpo vitreo dell'occhio . .	0,002 »
Saliva	0,02 »
Linfa	0,05 »
Sinovia	0,06 »
Amnios	0,06 »
Chilo	0,2 »
Muco	0,3 »
Sangue	0,4 »
Cartilagini	1,3 »
Ossa	1,4 »
Bile umana	1,4 »
Cristallino	2,0 »
Fegato	2,4 »
Muscoli (uomo)	3,3 »
Peli	4,2 »
Latte	4,3 »
Pia madre	5,5 »
Cervello	8,0 »
Ovo di pollo	11,6 »
Sostanza bianca cervicale .	20,0 »
Nervi	22,1 »
Midollo allungato	25,6 »
Tessuto adiposo	82,7 »
Midollo delle ossa . . .	96,0 »

La composizione centesimale dei vari grassi animali è la seguente:

Composizione dei grassi animali (Henneberg, Schulze e Reinecke).

	Bue (sego)	Cavallo	Porco (sugna)	Montone (sego)	Cane	Gatto	Uomo
. . . .	76,50	77,07	76,54	76,61	76,63	76,56	76,62
. . . .	11,90	11,69	11,94	12,03	12,05	11,90	11,94
. . . .	11,59	11,24	11,52	11,36	11,62	11,44	11,44
) di fusione . . .	41°-50°	—	42°,5-48°	41°-52°,5	—	—	—

La composizione centesimale del grasso, come si vede, è quasi uguale per tutti gli animali; la media generale per tutti gli animali è:

$$C = 76{,}50, \quad H = 12{,}00, \quad O = 11{,}50.$$

Il grasso animale consta essenzialmente di oleina, palmitina e stearina; con predominanza dell'uno o dell'altro componente, secondo i casi. L'*oleina* forma il 67-80 % del grasso umano; l'oleina che è ancora liquida a — 10° comunica al grasso la fluidità (1). In altri grassi predominano la palmitina e la stearina ed allora si hanno i grassi duri o seghi. Nelle

Fig. 188. — Cellule adipose con cristalli.

Fig. 189. — Cristalli di stearina e di palmitina.

cellule grassose spesso si osservano dei cristalli di stearina o palmitina. Le figure 188 e 189 rappresentano cristalli di grasso entro le cellule e cristalli di stearina e palmitina.

Si noterà che il grasso sottocutaneo è più fusibile e più ricco in oleina che non il grasso che attornia gli organi profondi:

	Fonde a
Grasso sottocutaneo	27°-31°
» attorno ai reni . .	37°-43°
» dell'epiploon . . .	36°-39°

Il grasso ha un punto di fusione variabile secondo l'età, l'alimento, ecc. Negli animali ingrassati rapidamente il grasso è più fluido e fusibile (Mintz).

Ma i grassi animali contengono anche dei gliceridi ad acidi volatili che sono appunto la caprilina, caprina, caproina, valerina, butirrina.

Queste e qualche piccola quantità di altre sostanze contribuiscono a comunicare al grasso un sapore e odore variabile secondo gli animali e secondo le diverse parti del corpo d'uno stesso animale. Nel grasso del latte abbondano i gliceridi di acidi volatili.

Questi gliceridi possono scomporsi nell'organismo animale e produrre degli acidi a odore sgradevole (caproico, ecc.) che poi si trovano nelle escrezioni (sudore, ecc.).

Ufficio e importanza del grasso nell'organismo animale. — I grassi hanno una grande importanza nell'organismo animale.

Sotto l'*aspetto meccanico* sono utili perchè servono come protettori degli organi, come cuscinetti; come ad esempio attorno ai reni ed al cuore; e attenuano gli effetti dell'urto e del movimento.

Sotto l'*aspetto fisico* dànno untuosità e morbidità ai tessuti; essendo poco conduttori del calore proteggono il corpo e impediscono la dispersione di calore per irraggiamento.

Sotto l'*aspetto chimico* hanno molta importanza perchè essi bruciando sviluppano molto calore e accumulandosi negli organi costituiscono una vera riserva di forza viva. Contengono molto carbonio e idrogeno i quali bruciando sviluppano molto calore; gr. 1 di sostanza grassa in media produce più di 9200 cal.

Calorico di combustione di alcune sostanze grasse per gr. 1 di sostanza secca:

Acido caprilico: $C^{10}H^{20}O^2$	7907	calorie
» laurico: $C^{12}H^{24}O^2$.	8147	»
» miristico: $C^{14}H^{28}O^2$	8798	»
» palmitico: $C^{16}H^{32}O^2$	9042	»
» stearico: $C^{18}H^{36}O^2$.	9264	»
Glicerina: $C^3H^8O^3$. . .	4317	»
Trilaurina: $C^{39}H^{74}O^6$. .	8945	»
Trimiristina: $C^{45}H^{86}O^6$.	9143	»
Grasso suino	9380	»
» di montone . .	9406	»
» umano	9398	»
Olio d'oliva.	9328	»
Burro	9192	»

Gli *albuminoidi* invece hanno un calorico di combustione da 4800 a 5600 e gli *idrati di carbonio* da 3760 a 4200 calorie.

Per l'albumina d'ovo si ha 5690 e pel giallo d'ovo, che è ricco di grasso, si ha 8124 calorie.

Hanno poi importanza anche per l'*istogenesi* delle cellule; si trovano nel protoplasma e in tutte le cellule. Il grasso è il prodotto dell'attività di molte cellule e questa produzione di grasso è grande in certe cellule come nelle glandule sebacee, mammarie (latte), del fegato, ecc.

La quantità di grasso che è contenuta negli alimenti ordinari è quasi completamente digerita e assorbita; l'utilizzazione dei grassi e degli idrati di carbonio è superiore a quella degli albuminoidi. Gli albuminoidi forniscono molti prodotti intermedi e secondari mentre i grassi e gli idrati di carbonio dànno essenzialmente CO^2 e H^2O.

Caratteri e reazioni delle materie grasse. — Le materie grasse si riconoscono al loro aspetto, al carattere fisico dell'untuosità e col microscopio (Vedi sopra).

Le cellule adipose viste al microscopio si dimostrano molto rifrangenti.

Trattate con una soluzione a 1 % di acido osmico anneriscono per riduzione dell'acido osmico ad osmio metallico.

(1) La sintesi delle materie grasse devesi a Berthelot; la sua classica Memoria: *Combination de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux* trovasi negli *Annales de Chim. et de Phys.* (3), t. XLI. A Würtz devesi poi la sintesi della glicerina.

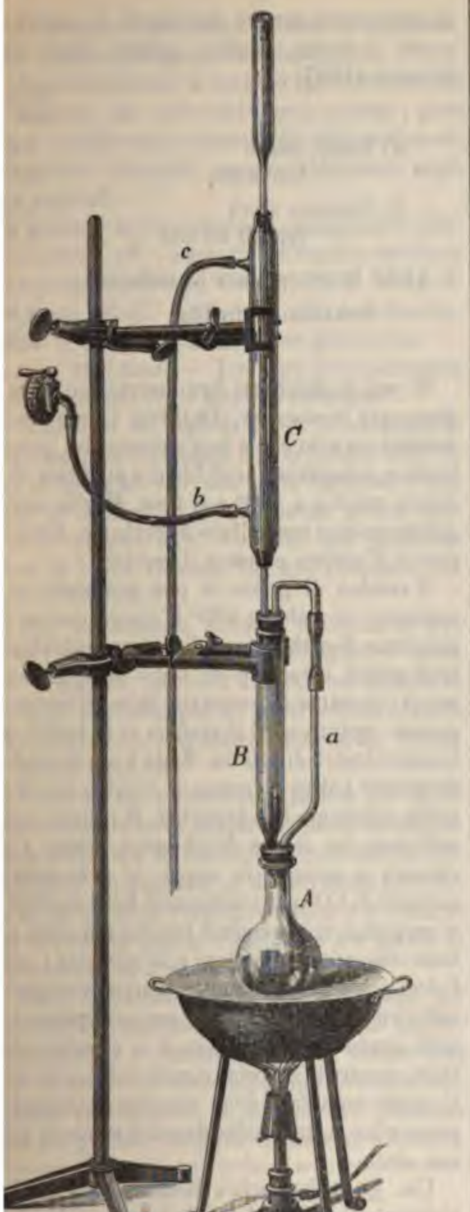


Fig. 190. — Apparecchio estrattore.

assi sono insolubili nell'acqua, poco solubili
col, solubili nell'etere, cloroformio, benzene e
di carbonio. Macchiano la carta e la macchia
ompare per l'azione del calore.

Scaldati rapidamente specialmente in pre-
di bisolfato potassico si compongono e man-
umi di odore irritante, acre, per la presenza
oleina.

Coll'acido solforico concentrato sviluppano anidride solforosa ed il prodotto diluito con acqua dà glicerina: H^2SO^4 e acidi grassi.

3) L'acido nitrico concentrato agisce più o meno violentemente dando NO^2 e gli acidi ossalico, succinico, adipico, ecc.

4) La saponificazione si compie bene facendo bollire il grasso con KOH nell'alcol a 96 %, poi diluendo con vol. 2 d'acqua, evaporando per scacciare l'alcol, acidulando con HCl diluito. Gli acidi grassi si portano alla superficie e si raccolgono sul

Fig. 191.

Fig. 192.

Figg. 191 e 192. — Tubi estrattori di Soxhlet.

filtro, si lavano con acqua sino a che questa non ha più reazione acida. La glicerina rimane nella soluzione acquosa acida.

5) Facendo bollire il grasso con soluzione acquosa di K^2CO^3 o Na^2CO^3 non si scioglie nè saponifica, ma si sciolgono gli acidi liberi se ne contiene. Si ha dunque così un metodo per separare il vero *grasso* dagli *acidi grassi*.

6) La soluzione acquosa di ammoniaca non agisce sui grassi, bensì l'ammoniaca alcolica che dà *amide* e *glicerina*.

Dosamento ed analisi immediata del grasso. — I globuli di grasso si riconoscono facilmente al microscopio, sono rotondi o poliedrici, molto rifrangenti, con orli brillanti.

L'etere scioglie il grasso; ma questo contiene sempre insieme un poco di colesterina, di lecitine, di pigmento, che passano anch'essi nell'etere.

Per estrarre il grasso da un organo o tessuto o da un liquido si mescola un peso noto di sostanza con molta sabbia, poi si dissecca e si estrae in apparecchio Soxhlet, con etere. Invece del tubo di Soxhlet troppo fragile può servire il tubo B quale è indicato nella figura 190; in A che è un pallon-

cino tarato si mette l'etere, in B il filtro colla sostanza da estrarre, C è un refrigerante. Scaldando, il vapore di etere passa per *a*, si condensa in C e ricade in B, di qui filtra in A dopo aver sciolta la sostanza grassa.

Serve bene il tubo estrattore di Soxhlet (fig. 191) oppure quello modificato (fig. 192), od anche il

Fig. 193. — Apparecchio Soxhlet.

tubo Soxhlet modificato da Carcano. La disposizione dell'estrattore Soxhlet può essere quella rappresentata dalla figura 193; qualora non si abbia un robinetto per mandare l'acqua nel refrigerante si può disporre l'apparecchio come è indicato nella figura; il tubo di gomma munito della morsetta può funzionare da sifone e fa passare l'acqua fredda nel refrigerante. Soxhlet ha anche modificato il refrigerante dandogli la forma di palla E, in metallo.

Per avere buoni risultati è meglio che la sostanza da estrarre sia secca e che l'etere sia anidro; altrimenti si hanno risultati erronei come dimostrò Schultze (1887):

	Estratto etereo °/₀
a) Etere anidro	3,8
» con acqua	8,9
b) Sostanza secca	5,95
» esposta all'aria . . .	8,9

Anche la temperatura ha influenza:

c) Estrazione a freddo	4,8
» a caldo	5,38

Si può in molti casi fare l'estrazione senza prima disseccare la sostanza. Distillato l'etere rimane un residuo untuoso che è una miscela del grasso, con lecitine, colesterine, acidi liberi e pigmenti. Si scalda questo residuo a 100° e si pesa. Meglio riprendere questo residuo con solfuro di carbonio, filtrare, evaporare il solfuro e pesare il residuo.

Il residuo di grasso si può analizzare nel modo seguente: si scalda a 100° il grasso con un poco di soluzione di carbonato sodico per neutralizzare gli acidi grassi i cui sali di sodio si tolgono poi con acqua; si estrae di nuovo con etere, si evapora entro piccolo matraccio ed il residuo si fa bollire con soluzione alcolica di potassa. Basta 1 ora di ebullizione. Evaporato l'alcol si estrae il residuo con etere che toglie solamente la colesterina. Il residuo insolubile nell'etere che consta di glicerina, saponi e potassa caustica si scioglie in acqua, vi si fa passare una corrente di CO^2 per trasformare KOH in K^2CO^3, poi si evapora e si riprende il residuo con alcol concentrato che scioglie i saponi e la glicerina; scacciato l'alcol si scioglie in acqua, si tratta con poco acido solforico diluito sufficiente per precipitare tutti gli acidi grassi che si raccolgono o si estraggono con etere, mentre la glicerina rimane nel liquido acquoso; il quale evaporato dopo saturato esattamente con potassa lascia un residuo da cui si estrae la glicerina con alcol.

Usi. — In Farmacia e Medicina sono usati essenzialmente i grassi di bue, di montone e di suino, che fondono a temperatura piuttosto alta.

2) **Idrati di carbonio o carboidrati** (1). — Si dà ancora questo nome improprio ad un grande gruppo di sostanze che trovansi nei vegetali e negli animali e che contengono l'idrogeno e l'ossigeno nei rapporti dell'acqua e quindi si potrebbero rappresentare con:

$$C^n(H^2O)^m.$$

Si prese come tipo di questo gruppo lo zucchero e si dissero anche *sostanze zuccherine*. Si comprende

(1) Spesse volte si trovano nei nostri libri di Medicina denominate queste sostanze indifferentemente *idrocarburi* e *idrati di carbonio*, parole che hanno invece un significato ben diverso.

in questo gruppo il glucosio, l'inosite, il saccarosio, maltosio, amido, glicogeno, cellulosa, ecc.

Gli idrati di carbonio si trovano specialmente nel regno vegetale, ma anche nel regno animale; però nel regno animale relativamente agli altri costituenti sono in piccola quantità, mentre abbondano negli alimenti vegetali.

Sono sostanze solide, incolore, cristallizzate (glucosio, saccarosio, ecc.) o amorfe (glicogeno, destrine) od organizzate (cellulosa, amido). Molti idrati di carbonio sono solubili nell'acqua, altri sono insolubili. Quasi tutti sono attivi alla luce polarizzata.

Reazioni generali. — Tre sono principalmente le reazioni generali degli idrati di carbonio.

1) Scaldando un poco di idrato di carbonio in un tubo d'assaggio si sviluppa del *furfurolo:* $C^5H^4O^2$, il quale si riconosce con una carta imbevuta d'una soluzione di xilidina (p. 1) nell'acido acetico glaciale (p. 1) con poco alcol. La carta così preparata si colora in rosso violaceo intenso (reazione del furfurolo di U. Schiff).

2) Una piccolissima quantità di idrato di carbonio (es.: una particella di carta da filtro) si tratta con cm³ 1 d'acqua, goccie 2 di soluzione alcolica al 15-20 % di α naftolo, poi un egual volume di acido solforico concentrato; si ottiene una bella colorazione violetta (Molisch).

3) Gli idrati di carbonio fatti bollire con acido solforico diluito od acido cloridrico diluito forniscono dell'acido levulinico ed il distillato contiene del furfurolo $C^5H^4O^2$. Il distillato si deve trattare con cloroformio, poi si lascia evaporare questo e si tratta il residuo con alcune goccie d'anilina e tre goccie di acido cloridrico. Si avrà colorazione rossa.

Gli idrati di carbonio sono importantissimi per l'alimentazione e comprendono *gli alimenti zuccherini od amidacei o feculenti.* Essi si comportano come la gelatina relativamente agli albuminoidi; *risparmiano parzialmente il consumo dell'albumina* (e anche del grasso); ingeriti insieme ad albumina ne limitano il consumo come risulta da molte esperienze; citiamo ad esempio le seguenti:

Regime		Albuminoidi	
Carne	Idrati di carbonio	Decomposti	In corpo
500	—	546	— 46
500	250	475	+ 25
1500	—	1599	— 99
1500	250	1454	+ 46
2000	—	1991	+ 9
2000	250	1792	+ 208

Gli idrati di carbonio che introduciamo cogli alimenti servono principalmente alla produzione del calore, sono, come si dice, alimenti termodinamogeni. Servono anche alla produzione del grasso (Liebig-Munck) e anche pare siano utili come *istogenetici* perchè li troviamo, benchè in piccola quantità, nel tuorlo, ecc.

Una volta si consideravano come idrati di carbonio solamente i composti di questa natura contenenti C^6 o un multiplo C^{12}.... C^{18}, ecc. e i tre tipi erano *glucosio:* $C^6H^{12}O^6$, *saccarosio:* $C^{12}H^{22}O^{11}$ e *amido:* $C^6H^{10}O^5$ e si classificavano tutti gli idrati di carbonio in tre gruppi: *glucosi, saccarosi, amilosi.* In fondo è la distribuzione che si deve mantenere anche oggi, ma dopo le ricerche di Fischer principalmente sappiamo che non solamente ci sono dei glucosi con C^6 ma anche con C, C^1, C^2, C^3, C^4, C^5, C^7, C^8 e C^9; come vi sono non solamente saccarosi con C^{12} ma anche con C^{18}.

Si possono quindi distribuire gli idrati di carbonio in 4 gruppi: Monosaccaridi; Disaccaridi; Trisaccaridi; Polisaccaridi; e quindi si possono classificare come nel Quadro seguente:

Monosaccaridi $C^nH^{2n}O^n$	**Disaccaridi** $C^nH^{2n-2}O^{n-1}$	**Trisaccaridi**	**Polisaccaridi** $(C^6H^{10}O^5)^x$
Monosi H.CHO.	Saccarosio $C^{12}H^{22}O^{11}$.	Raffinosio $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$.	*Gomme.*
Biosi $C^2H^4O^2$.	Lattosio $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.	Melesitosio $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$.	*Amilosi.*
Triosi $C^3H^6O^3$.	Maltosio $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.	Stachiosio $C^{18}H^{32}O^{16}$.	*Cellulose.*
Tetrosi $C^4H^8O^4$.	Isomaltosio $C^{12}H^{22}O^{11}$.		
Pentosi $C^5H^{10}O^5$.	Trehalosio o micosio $C^{12}H^{24}O^{11} + 2H^2O$.		
Essosi $C^6H^{12}O^6$.	Agavosio $C^{12}H^{22}O^{11}$.		
Eptosi $C^7H^{14}O^7$.	Lupeosio $C^{12}H^{22}O^{11}$.		
Ottosi $C^8H^{16}O^8$.	Melibiosio $C^{12}H^{22}O^{11}$.		
Nonosi $C^9H^{18}O^9$.	Turanosio $C^{12}H^{22}O^{11}$.		

Monosaccaridi (detti anche *Monosi*). — I monosaccaridi hanno tutti queste proprietà in comune: 1) hanno potere riduttore; 2) formano composti colla fenilidrazina; 3) coll'idrogeno nascente dànno un alcol.

I composti di questo gruppo più importanti per la zoochimica sono i *pentosi* e principalmente gli *essosi* detti *glucosi*.

I *pentosi* si formano per idrolisi dalle gomme o dalle mucilagini e trovansi anche nell'organismo animale.

I pentosi scaldati con HCl, privo di HNO^3, e molta floroglucina dànno a poco a poco colorazione rosso ciliegia.

I pentosi sino ad ora conosciuti sono i seguenti:

Arabinosio	$C^5H^{10}O^5$
Lixosio	»
Xilosio	»
Ribosio	»

Metilpentosi:

Ramnosio	$C^5H^9(CH^3)O^5$
Isoramnosio	»
Fucosio	»
Chinovosio	»

Essosi o glucosi o monosi. — I glucosi sono derivati aldeidici o chetonici di alcoli essavalenti e quindi si distinguono in *aldosi* e in *chetosi*; gli *aldosi* o *pentossialdeidi* contengono il gruppo alcolico aldeidico:

— CH.OH.CHO

ed i *chetosi* o *pentaossichetoni* il gruppo alcolico-chetonico:

CH^2.OH — CO —.

Ebbero il nome di glucosi perchè il primo scoperto fu il glucosio (da γλύκυς dolce) contenuto nell'uva che ha sapore dolce. Si trovano nelle piante o allo stato libero o allo stato di glucoside. Quasi tutti furono ottenuti per sintesi (1). Hanno la doppia funzione di alcol e di aldeide o di chetone e le loro reazioni chimiche corrispondono a questa doppia funzione. I due tipi di questo gruppo sono:

CHO	CH^2.OH
HC.OH	CO
HO.CH	HO.CH
H.C.OH	H.C.OH
H.C.OH	H.C.OH
CH^2OH	CH^2OH
d. glucosio (glucosio ordinario)	d. fruttosio (levulosio)

o più semplicemente:

CHO		CH^2OH
$(CH.OH)^4$	e	CO
CH^2.OH		$(CH.OH)^3$
		CH^2.OH.

La loro funzione alcolica si dimostra ad esempio per le reazioni seguenti:

1) In soluzione in un alcol trattati con poco acido cloridrico gasoso dànno un glucoside alcolico come il metilglucoside:

CHO
$(CH.OH)^4$
$CH^2.OCH^3$;

2) Colla calce, barite, ecc., formano dei composti simili agli alcolati;

3) Per l'azione degli acidi dànno degli eteri composti; sono principalmente interessanti gli eteri pentaacetilici, ad esempio:

CHO
$(CH.OCOCH^3)^4$
$CH^2.OCOCH^3$

(1) La sintesi degli zuccheri è un fatto importante anche per la Biologia. La prima materia zuccherina artificiale è la *metilenitana* ottenuta nel 1861 da Butlerow condensando il triossimetilene cogli alcali. In modo analogo Loew ottenne il *formosio* dall'ossimetilene col latte di calce e poi il *metosio* (che fermenta) colla magnesia. Tutti e tre questi composti sono miscele di glucosi come dimostrò poi Em. Fischer preparando l' α *acrosio* dal bromuro di acroleina colla barite. Em. Fischer in una serie di classiche ricerche riuscì con un metodo sistematico a ottenere la sintesi dei veri glucosii passando successivamente dall'uno all'altro, e così ottenne il *glucosio*, il *levulosio*, il *mannosio* da cui la *mannite*, ecc.

È degno di nota quanto dissero Wöhler e Liebig nella loro celebre Memoria: *Untersuchungen über die Natur der Harnsaüre* (*Annalen der Pharm.*, 1838, t. XXVI, pag. 242): « Dal nostro lavoro la Filosofia chimica trarrà la conclusione che la produzione nei nostri laboratori di tutte le sostanze organiche, che più non appartengono alla organizzazione, è non solamente probabile, ma certa. Verrà un giorno in cui si faranno artificialmente lo zucchero, la salicina, la morfina ». Ed Em. Fischer nella sua bella conferenza fatta a Berlino nel 1890 (*Berichte*, 1890, pag. 2114) sulla sintesi degli zuccheri disse: « Mi sembra che non vi abbia più nessun prodotto dell'organismo vivente che possa oramai sfuggire alla

gonsi riscaldandoli con anidride acetica in
di acetato di sodio e più facilmente si ot-
derivati pentabenzoilici col metodo di
Baumann, cioè agitando la loro soluzione
ro di benzoile e soda caustica al 10 %.

funzione aldeidica o chetonica si dimostra
ioni seguenti:

ll'idrogeno nascente svolto dall'amalgama
i trasformano in alcoli corrispondenti; così,
io, il d. glucosio dà la d. sorbite e il
io dà la d. mannite.

essosi non si ossidano all'aria ma bensì
ossidanti: sono quindi agenti riduttori.
la soluzione di nitrato d'argento già a
iducono i sali rameici a rameosi.

ına soluzione di glucosio si aggiunge un
otassa caustica, poi a goccia a goccia una
diluita di solfato di rame, si ha un liquido
dopo alcuni istanti anche senza innalzare
atura, si separa dell'idrato rameoso; se si
il liquido azzurro si decolora e tutto l'ossido
precipitato. Un liquido che non contenga
001 di glucosio dà ancora un precipitato
sibile; la sensibilità arriva a 0,000001 e
. È questa la cosidetta *reazione di Trom-*
Il liquido azzurro che si ottiene, scaldato
e dà un precipitato giallo o rosso di idrato
$Cu^2(OH)^2$ o di ossido rameoso: Cu^2O;
la di glucosio riduce 5 molecole di solfato
cioè $5(CuSO^4.5H^2O) = 1247,5$ corrispon-
$H^{12}O^6 = 180$. La reazione di Trommer si
adoperando il cosidetto *liquido di Fehling*
cupropotassico. Questa soluzione si prepara
che a gr. 5 di glucosio corrisponda un litro
ne titolata. Quindi si fa la proporzione:

$$180 : 1247,5 = 5 : x = 34,64.$$

gr. 34,64 di solfato di rame cristallizzato
si sciolgono in tant'acqua sino a cm³ 500,
rte si sciolgono gr. 173 di sale di Seignette
e gr. 125 di potassa caustica in acqua e si diluisce sino a cm³ 500. Mescolando i due liquidi a volume eguale si ha il liquido di Fehling.

È meglio tenere le due soluzioni separate perchè si conservano meglio. Cm³ 10 del liquido di Fehling corrispondono a 0,050 di glucosio (2).

Ossidati coll'acqua di cloro o coll'acqua di bromo gli *aldosi* dànno i corrispondenti acidi monocarbonici, come ad esempio dal glucosio l'*acido gluconico*, e per più profonda ossidazione, ad esempio coll'acido nitrico concentrato, dànno l' *acido saccarico* o *acido mucico* (3).

3) Gli *aldosi* arrossano una soluzione di fucsina decolorata col gas solforoso, invece i chetosi non l'arrossano.

4) Coll'anilina dànno l'anilide corrispondente:

$$\begin{array}{l} CH = N.C^6H^5 \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

e, pure come le aldeidi o i chetoni, agiscono sull'acido cianidrico, sull'idrossilamina, ecc.

5) Di particolare interesse è il modo di agire colla *fenilidrazina*. Trattati con 1 molecola di fenilidrazina dànno gli *idrazoni*:

$$\begin{array}{l} CH = N.NHC^6H^5 \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ CH^2OH \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ C = N.NHC^6H^5 \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

che sono solubili nell'acqua, cristallizzabili dall'alcol, ma che coll'acido cloridrico sono facilmente decomponibili nei due componenti. Invece con un eccesso di fenilidrazina (allo stato di acetato) e scaldando reagiscono con 2 molecole di fenilidrazina dando un *osazone:*

---

ganica, sintesi che, in grazia dei nostri an-
stri, ci ha dato in 60 anni l'urea, i grassi,
di, degli alcaloidi e delle materie coloranti
come pure l'acido urico e gli zuccheri ».
Memoria di C. Trommer: *Unterscheidung*
ni, Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker,
nn. der Chem. und Pharm., 1841, t. XXXIX,
alcuni libri si trova erroneamente attri-
esta reazione a Fromherz, professore di
e di Mineralogia a Freiberg, morto nel 1854.

(2) Non sappiamo quanto vi sia di vero nella affermazione di Fr. Landolph (*Comptes Rendus*, 1897, t. CXXV, pag. 612), secondo il quale il potere riduttore dello zucchero diabetico è doppio e anche triplo di quello dello zucchero d'uva e quindi non si possono avere risultati esatti col liquido di Fehling, mentre il polaristrobometro indica la quantità esatta di glucosio.

(3) Al glucosio corrispondono gli acidi gluconico, glicuronico, saccarico e mucico:

$$\underbrace{\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ CH^2OH \end{array}}_{\text{Glucosio}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} COOH \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}}_{\text{Acido gluconico}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ COOH \end{array}}_{\text{Acido glicuronico}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} COOH \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ COOH \end{array}}_{\text{Acidi saccarico e mucico.}}$$

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH.OH \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + \begin{array}{l} H^2NNHC^6H^5 \\ H^2NNHC^6H^5 \end{array} = \underbrace{\begin{array}{l} CH = N.NC^6H^5 \\ | \\ (C = N.NHC^6H^5 \\ | \\ CH.OH)^3 \\ | \\ CH^2OOH \end{array}}_{\text{Glucosazone}} + 2H^2O + H^2 \ (1).$$

I glucosazoni sono sostanze gialle, quasi insolubili nell'acqua, difficilmente nell'alcol e che cristallizzano facilmente.

Per fare la reazione col glucosio, ad esempio, si scioglie p. 1 di glucosio in p. 20 di acqua, si aggiungono p. 2 di fenilidrazina e p. 2 di acido acetico al 50 %, poi si scalda a b. m. per un'ora; si deposita il glucosazone in begli aghi gialli.

6) Interessante è il modo di agire della benzidrazide o benzoilidrazina: $H^2N.NHCOC^6H^5$ sugli aldosi; fornisce un benzosazone che contiene *quattro* residui della benzidrazide:

$$C^6H^{12}O^6 + 4NH^2.NHCOC^6H^5 = \\ = C^6H^6O^2(NNHCOC^6H^5)^4 + 4H^2O + 3H^2.$$

7) Molti glucosi scaldati con potassa imbruniscono.

8) Una caratteristica dei glucosi è la proprietà di poter fermentare per l'azione degli *schizomiceti*. A seconda delle condizioni possono subire la *fermentazione alcolica, lattica, butirrica* o *gommosa*.

Per l'azione del lievito di birra, il glucosio o zucchero d'uva, il galattosio, il mannosio e il fruttosio o levulosio subiscono la *fermentazione alcolica:*

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2.$$

Gli altri glucosi non fermentano col fermento di birra.

Si può dimostrare la fermentazione del glucosio, ad es., con un semplice apparecchietto (fig. 194). Nel tubo *a* si mette la soluzione zuccherina con un poco di lievito di birra, poi si capovolge nella posizione indicata dalla figura e si lascia in luogo a 30°-35°: si vedrà in *a* raccogliersi le bollicine gassose di CO^2. In *b* si mette una goccia di mercurio. Come controllo si mette in un altro tubo simile (fig. 195) una soluzione al 0,2 % di glucosio con lievito e in un altro tubo dell'acqua e un poco di lievito.

Fig. 194.

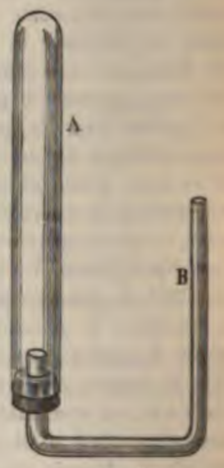


Fig. 195.

Figg. 194 e 195. — Tubi per dimostrare la fermentazione degli zuccheri.

Nell'organismo animale troviamo gli essosi seguenti:

Glucosio: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. — Trovasi in piccola quantità nel sangue, nel fegato, nel succo muscolare, nell'amnios, nel timo. Si trova anche nell'intestino insieme al levulosio, ma proviene dal saccarosio introdotto cogli alimenti.

È solamente in casi patologici che abbonda nell'organismo e specialmente nel diabete: allora lo troviamo in grande quantità nell'urina (glucosuria) e diffuso in tutti gli umori.

(1) La formazione di questo composto con eccesso di fenilidrazina si deve intendere così: si forma prima l'*idrazone* e questo per l'azione della fenilidrazina dà:

$$\begin{array}{l} CH = N.NHC^6H^5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CH^2OH \end{array} + H^2NNHC^6H^5 = \underbrace{\begin{array}{l} CH = NNHC^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CH^2OH \end{array}}_{\text{Composto intermedio}} + C^6H^5NH^2 + NH^3.$$

Questo composto intermedio agendo con una terza molecola di fenilidrazina dà poi l'osazone.

Così si spiega come l'idrogeno accennato nella equazione complessiva non si sviluppi ma riduca una terza molecola di fenilidrazina in anilina e ammoniaca, e come dal fruttosio o levulosio e dal mannosio si abbia lo stesso *glucosazone:*

$$C^6H^{10}O^4(NNHC^6H^5)^2.$$

Il glucosio per fermentazione col lievito di birra è trasformato in alcol e anidride carbonica, o in *acido lattico* col fermento lattico, oppure anche in *acido butirrico:* CO^2 e H^2 mediante il *bacillus butylicus* ed il *b. amylobacter*, tuttidue fermenti anaerobi; altri fermenti, quali il *micrococcus oblungus*, lo trasformano in *acido gluconico:* $C^6H^{12}O^7$. In questi ultimi anni fu osservato che un gruppo di fermenti detti *citromyceti* e specialmente il *Citromycetes pfefferianus* e *C. glober* trasformano il glucosio in *acido citrico*.

Questo diverso modo di agire di diversi fermenti spiega la formazione di molte sostanze nell'organismo.

Della ricerca e dosamento del glucosio sarà detto nell'*Urina*.

Dal glucosio trae molto probabilmente origine anche l'*acido glicuronico*:

$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ COOH \end{array}$$

che può trovarsi nell'urina allo stato di combinazione glucosidrica col fenolo, colla canfora, col cloralio, ecc., quando si somministrano queste sostanze e si hanno quindi gli acidi *canfoglicuronico* ed *uracloralico*.

Per ossidazione, l'acido glicuronico si trasforma in *acido saccarico* e per riduzione in *acido gluconico:*

$$\underbrace{\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ COOH \end{array}}_{\text{Acido saccarico}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ COOH \end{array}}_{\text{Acido gluconico.}}$$

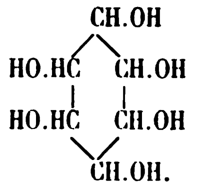
Inosite: $C^6H^{12}O^6$. — L'inosite si trova nei muscoli e specialmente nel cuore, nel cervello, nei leucociti, nella milza, nelle cassule surrenali, nel pancreas, nel fegato, nell'urina.

L'inosite si trova anche nelle piante, fu scoperta nei fagioli e denominata *faseomannite*.

In casi patologici può abbondare nell'urina e sostituire il glucosio: si ha allora l'*inosuria;* non sempre però; Gallois l'ha trovata in 5 casi su 30 casi di diabetici e 2 volte in 15 casi di albuminuria.

L'*inosite* cristallizza in tavole rombiche con $2H^2O$ che sfioriscono all'aria e perdono l'acqua a 100°. Ha sapore dolce, è solubile nell'acqua fredda, poco nell'alcol concentrato, insolubile nell'alcol assoluto e nell'etere. Fonde a 210° e per raffreddamento cristallizza.

Non è un glucosio: è un derivato benzenico e si considera come *esaidrossibenzene:*



Non subisce la fermentazione alcolica, ma col *bacterium lactis* si trasforma in acido lattico. È precipitata completamente dall'acetato basico di piombo e ammoniaca.

L'inosite, o le sue soluzioni, si riconoscono colle reazioni seguenti:

1) È inattiva e non riduce i sali metallici, nè imbrunisce colla potassa.

2) Evaporata con acido nitrico lascia un residuo che con ammoniaca e un poco di cloruro di calcio e di nuovo evaporando si colora in rosso rosa o violetto.

3) Aggiungendo un poco di nitrato mercurico ad una soluzione di inosite in una cassula, dà un precipitato che sparso sulla parete della cassula e scaldato dà colorazione rossa che scompare per raffreddamento (Gallois).

Levulosio: $C^6H^{12}O^6$. — Si trova insieme al glucosio anche in certe urine diabetiche.

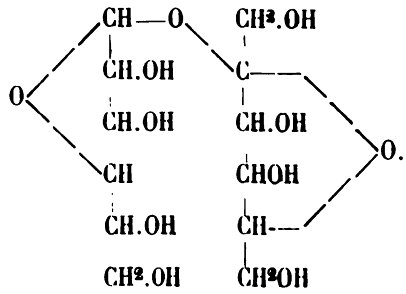
Disaccaridi. — Si dicono anche *biosi* o *saccarobiosi* perchè risultano da due molecole di essosi, per eliminazione di una molecola d'acqua:

$$C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O.$$

Sono dunque anidridi degli essosi, collegati in forma eterea o cogli ossidrili alcolici o coi gruppi aldeidici o chetonici. Per l'azione degli agenti idratanti, ossia per idrolisi, si scindono in 2 molecole di essosi:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6.$$

Se il collegamento avviene pei gruppi aldeidici o chetonici il disaccaride non ha più potere riduttore. Il saccarosio non riduce più il *reattivo di Fehling* e gli si attribuisce la formola:



La quale spiega come questo zucchero dia un derivato ottoacetilico, non abbia potere riduttore, e si scinda in glucosio e levulosio.

Colla fenilidrazina i disaccaridi forniscono degli *osazoni*. Cogli alcali non imbruniscono così facilmente come i glucosi e colla barite, calce e altre basi dànno composti salini (*saccarati*).

[illegible] in p. 2.5 di acqua bollente. È inso- [illegible] ha sapore debolmente dolce. La sua [illegible] destra e presenta il fenomeno della [illegible] potere rotatorio a + 20° è: [illegible] = − 52°,53;

[illegible] potere rotatorio più alto; [illegible] potere rotatorio dimi- [illegible] lattosio anidro [illegible] potere rotatorio debole, [illegible] diventa costante ed [illegible]

[illegible] bruno e dà il [illegible] onde e si scom- [illegible]

[illegible] non annerisce [illegible] cogli acidi [illegible] *galattosio:*

[illegible] = [illegible] $C^6H^{12}O^6$.

[illegible] ammonia- [illegible] riduce alla [illegible]

[illegible] ma su- [illegible]

[illegible] saccarico e [illegible] dà l'*acido* [illegible] scindersi in [illegible] *fenillatto-* [illegible]; coll'ani- [illegible]

[illegible]

Trisaccaridi — Nessuno [illegible] interesse per la Zoochimica.

Polisaccaridi — [illegible] formola empi- [illegible]. Per ebollizione [illegible] si idrolizzano e [illegible]. Formano facil- mente [illegible].

Il glicogeno si forma anche a spese delle materie [illegible] (B[illegible], Hoffmann, Mering). Non è escluso che anche dalla glicerina, e quindi dai grassi, possa aver origine una parte del glicogeno; noi sappiamo che dalla glicerina si può avere il glicerosio e l'acrosio, e che coll'ingestione della glicerina si aumenta il glicogeno epatico.

Interessanti per la Zoochimica sono i seguenti:

Amido e materie amidacee o feculenti, le quali abbondano in molte materie alimentari.

ne. — Sono sostanze che derivano dall'a-
idrolisi, sono amorfe, solubili nell'acqua,
nell'alcol, destrogire. Per ebullizione cogli
iti si trasformano in glucosio. Vi sono varie
che si distinguono per la diversa azione del
il diverso potere riduttore e pel diverso
tatorio.
no principalmente: l'*eritrodestrina*, che si
rosso bruno col jodo e non riduce il li-
Fehling; le acroodestrine α β γ, che non si
più col jodo, riducono il liquido di Fehling
potere rotatorio diminuisce da α a γ.
o alcuni, si è trovata della destrina nel
egli erbivori e nella carne di cavallo, come
l'urina dei diabetici (1).

no: $(C^6H^{10}O^5)^x$ (o *amido del fegato*). —
to dal celebre fisiologo Cl. Bernard nel
ll'uomo e degli animali. Nelle condizioni
se ne trova 1-5 %. Si trova anche nei
Si trova nel fegato e in tutti i tessuti del feto.
presenza del glicogeno negli animali in-
ha fatto numerose ricerche G. Bizio
67).
geno non si trova sciolto nell'organismo,
ma di deposito nelle cellule; Hoppe-Seyler
to anche nei leucociti. Pare che non esista
libero, ma in combinazione con una materia
de.
geno è una sostanza bianca, polverulenta,
solubile nell'acqua, insolubile nell'alcol,
e nell'acido acetico. La soluzione è opa-
lattiginosa. Il glicogeno non dializza. Il
rotatorio è $[\alpha]_D = + 211°$.
bollire cogli acidi minerali diluiti si tras-
glucosio; per l'azione della *diastasi*, della
el *pancreas* si trasforma prima in destrine
tosio. Colla potassa diluita, anche bollente,
ra, però la sua soluzione diventa limpida.
geno col jodo si colora in *rosso bruno* che
per l'azione del calore e ricompare dopo
raffreddamento; colla soda o con eccesso di glicogeno il colore scompare. Non riduce il reattivo di Fehling: le sue soluzioni però sciolgono l'ossido di rame.

Questi sono caratteri che distinguono nettamente il glicogeno dagli altri idrati di carbonio.

Il glicogeno che trovasi nel fegato proviene da disidratazione del glucosio; questa reazione ha luogo nel fegato col glucosio proveniente dall'alimentazione:

$$C^6H^{12}O^6 = H^2O + C^6H^{10}O^5.$$

Non si conosce ancora bene il fermento che produce questa reazione.

Il glicogeno nel fegato è trasformato in glucosio, reazione che è molto attiva a 37°. Vi è nel fegato un fermento che produce questa reazione; se si getta nell'acqua bollente un fegato recentemente estratto, cessa la trasformazione del glicogeno in glucosio. Questo fermento non fu ancora ben studiato, ma pare simile alla ptialina; però ha un'azione più potente della ptialina, perchè qui il glicogeno è trasformato in glucosio, mentre la saliva non lo trasforma che in maltosio.

Seguendo l'esempio di Röhmann (2) riassumiamo nel quadro seguente i caratteri differenziali dei principali carboidrati (V. Tabella a pagg. 312 e 313).

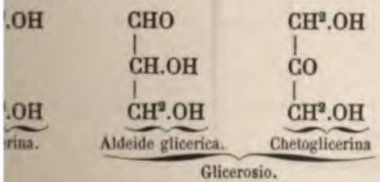
3) **Acidi grassi e aromatici non azotati, esistenti nell'organismo animale.** — Troviamo nell'organismo animale molti acidi organici, non però in grande quantità.

Acidi grassi: $C^nH^{2n+1}COOH$. — Questi sono i così detti acidi grassi saturi.

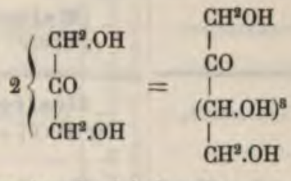
Gli acidi *formico* e *acetico* sono stati trovati nell'urina, nel succo muscolare, nel pancreas, nel sudore, ecc. L'*acido propionico:* CH^3CH^2COOH, nell'urina dei diabetici e nei vomiti colerici. L'acido *butirrico* nell'urina, nel sudore dei piedi e delle ascelle, nel sangue, ecc.; in forma di butirrina trovasi nel burro. Gli acidi *valerianico* e *caproico* trovansi nel sangue, nell'urina, nel sudore; i gliceridi: caproico, caprilico, caprico, palmitico e stearico trovansi nel burro.

---

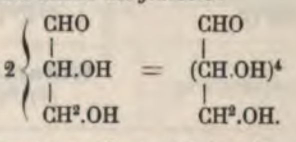
ardo il possibile passaggio entro l'orga-
grassi agli idrati di carbonio si tenga in
ione che la glicerina per ossidazione può
cerosio, che è una miscela di *aldeide glice-
chetoglicerina:*



al glicerosio trae origine l'*α acrosio* inat-
ela di *d* ed *l fruttosio:*



e può formarsi anche del *glucosio:*



(2) *Anleitung zum chem. Arbeiten für Studirende der Medicin*, pagg. 24-25.

		Solubilità	Modo di comportarsi col ... di potassio ...	Polari
	[illegible]	[illegible] ... ammoniacale	[illegible] ... col ... solforico ... azzurro	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
	[illegible]	[illegible] ... [illegible] ... [illegible]escente		
	Amido	[illegible]	[illegible]	
	Glicogeno	[illegible]	[illegible]	
	Destrina		[illegible]	
	[illegible]			
	[illegible]			
	Saccarosio			
	Lattosio	[illegible] ... difficilmente ...	[illegible]	Bi
	Maltosio			Sen
	Destrosio			Bi
	Fruttosio $C^6H^{12}O^6$			
	Galattosio $C^6H^{12}O^6$			Bi

(1) Con riscaldamento con acidi concentrati, tut

trolisi mediante		Fermenti diversi (di birra)	Ossidazione con acido nitrico diluito	Potere riduttore	Composti fenilidrazinici
e iti forma	Enzimi				
parte me ad ncora	Enzimi e fermenti non hanno alcun effetto		acido mucico		
			acido racemico		
	con diastasi, destrina e maltosio; con diastasi lentamente zucchero d'uva	non fermentante	acido saccarico		
osio		fermentante	acido mucico		
osio	con invertina, destrosio e fruttosio	dopo inversione col lievito fermenta			Fenilglicosazone
tosio	con fermento del kefir, destrosio e galattosio	fermentante col kefir	acido mucico e saccarico	riducono le soluzioni alcaline di rame e di bismuto	-lattosazone 200°
	con diastasi, destrosio (?)		acido saccarico		-maltosazone 206°
		fermentescibile	acido saccarico		-glicosazone 204/5°
			acido racemico		-fruttosazone 204°
		non fermentescibile	acido mucico		-galattosazone 193°

niche, acido levulinico e furfurol, ecc.

[illegible]

Acido lattico. — [illegible]

[illegible]

Acidi bibasici [illegible]

COOH   CH$_2$.COOH

[illegible]

COOH   CH$_2$.COOH.

[illegible] anche l'acido malonico: $CH_2 \langle {COOH \atop COOH}$ [illegible] da esso si può far derivare l'acido urico.

[illegible] si trova nell'organismo anima[le] [illegible] allo stato di ossalato di calcio; norma[lmente] [illegible] nell'urina in piccolissima quantit[à] [illegible] anche a sedime[nti] [illegible] sia per malattia sia per introd[uzione] [illegible].

[illegible] di questo acido furono da noi descri[tte] [illegible] Analisi chimica.

[illegible] ossalico che si trova nell'organismo [illegible] provenire dagli alimenti, ma può forma[rsi] [illegible]

Fig. [illegible] — [illegible] succinico.

[illegible] per ossidazione o per riduzione di [illegible] per ossidazione limitata [illegible] ossalico. [illegible] ingestione di acido urico [illegible] di acido ossalico nell'urina. [illegible] di acque ri[illegible] aumenta l'ossalato di calcio [illegible] l'acido carbonico f[illegible] acido ossalico.

$$[illegible] + COOH \cdot COOH.$$

Acido succinico. — L'acido succinico, le cui [illegible] già da noi descritte n[ell'] Analisi chimica (V. pag. 80), è diff[illegible] organismo animale. Fu trovato nel timo, n[illegible] nel sangue, nell'urina, nel[illegible] nelle sierosità da echinoco[cchi] [illegible] (1883) l'hanno trovato in qu[illegible] carne fresca di vitello.

[illegible] succinico cristallizza in bei prismi o [illegible] esagonali, incolore, riconoscibili al microsco[pio] (fig. 196); fonde a 180°. Si distingue dall'ac[illegible] fuso con potassa o scaldato con [ec]cesso di calce spenta non sviluppa ammoniaca.

Si può separare l'acido succinico dai due acidi benzoico ed ippurico, coi quali può trovarsi insieme nell'organismo trasformando i tre acidi in sali di potassio per neutralizzazione con carbonato di potassio, poi evaporando a secco ed esaurendo il residuo con alcol assoluto, che scioglie il benzoato e l'ippurato di potassio e non il succinato.

L'acido succinico dell'organismo può provenire dall'acido malico o dall'asparagina degli alimenti o dall'acido aspartico che si forma nella fermentazione pancreatica; può provenire inoltre da ossidazione delle materie grasse come pure dalla fermentazione alcolica e dalle fermentazioni batteriche degli albuminoidi.

Acidi aromatici. — Oltre all'acido ippurico, precedentemente descritto, e all'acido benzoico, sono pochi gli acidi aromatici che si trovano nell'organismo. Gli acidi:

idroparacumarico: $C^6H^4 \langle {}^{OH}_{CH^2CH^2.COOH}$,

parossifenilacetico: $C^6H^4 \langle {}^{OH}_{CH^2.COOH}$,

parossifenilglicolico: $C^6H^4 \langle {}^{OH}_{CH(OH)COOH}$,

parossilfenillattico: $C^6H^4 \langle {}^{CH}_{C^2H^3(OH)COOH}$,

uroleucinico o triossifenilpropionico:

$$C^6H^2 \langle {}^{(OH)^3}_{CH^2.CH^2.COOH},$$

l'acido omogentisico: $C^6H^3 \langle {}^{(OH)^2}_{CH^2.COOH}$,

l'acido cinurenico od *ossichinolincarbonico:*

$$C^6H^5(OH)N.COOH$$

possono trovarsi nelle urine.

4) Idrocarburi. Alcoli. Colesterine. Glicerina. — Di idrocarburi fu sino ad ora trovato nell'organismo il metano: CH^4 (V. pag. 218). Questo gas, benchè combustibile, non brucia entro l'organismo e passa inalterato. Il gas che si produce nell'intestino passa in piccola parte nel sangue e da questo è eliminato dai polmoni. Ed invero si riuscì a trovare un poco di metano nel sangue.

Di alcoli monovalenti saturi non se ne conoscono con sicurezza nell'organismo; si ammette però che in condizioni normali delle traccie di *alcol etilico* trovansi nell'urina, ecc. Alcuni hanno trovato delle piccole quantità di alcoli nell'intestino in seguito a processi fermentativi subiti dagli idrati di carbonio. Di alcoli non saturi invece ne troviamo, e sono le *colesterine*.

Le colesterine sono sostanze della formola:

$$C^nH^{2n-8}O,$$

molto diffuse nel regno vegetale ed anche nel regno animale. Si conoscono sette od otto colesterine diverse, diffuse specialmente nelle piante.

La *colesterina ordinaria:* $C^{26}H^{44}O$ (secondo altri $C^{27}H^{46}O + H^2O$) trovasi nella bile, cervello, sangue, grasso, latte, ecc.; trovasi nella lanolina o grasso dell'untume di pecora. Nella *lanolina* si trova anche una isocolesterina.

La *fitoesterina*, la *parafitosterina*, la *paracolesterina*, la *caulocolesterina*, la *ergosterina*, trovansi nelle piante.

La *colesterina ordinaria* può estrarsi convenientemente dai calcoli biliari. Fu scoperta da Conradi nel 1775 e studiata prima da Chevreul.

La colesterina è una sostanza bianca, splendente, untuosa al tatto, in lamelle alle volte larghissime, sottili e leggiere.

La colesterina è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcol bollente e nell'etere; dall'etere acquoso cristallizza con H^2O, e dal cloroformio cristallizza in aghi anidri. Fonde a 148°,5, e bolle sopra 360° nel vuoto. È sinistrogira.

La colesterina, secondo Bunge, è forse un alimento; si trova come la nucleina e la lecitina in tutti i tessuti. Proviene dalle piante ma non è escluso che si formi anche nell'organismo.

La colesterina è in relazione coi fenomeni di ossidazione dell'organismo; tutte le volte che i fenomeni di ossidazione dell'organismo sono diminuiti, la quantità di colesterina aumenta. Trovansi infatti frequenti i calcoli biliari di colesterina negli individui sedentari, nei vecchi, nelle donne, ecc. Durante l'ibernazione degli animali aumenta la colesterina nelle feci.

Secondo Flint la colesterina sarebbe un prodotto dell'attività cerebrale; egli basa questa opinione sul fatto di aver trovato più colesterina nel sangue che ritorna dal cervello che non in quello che va al cervello. Ma alcuni contestano valore a queste esperienze perchè Flint non ha adoperato lo stesso processo per dosare la colesterina nei due casi.

Secondo le ricerche di Boudzinsky e Humnicki (1896) la colesterina introdotta nell'organismo animale si ritrova nelle feci allo stato di diidrocolesterina o coprosterina. La diidrocolesterina non si trova nella bile nè nei calcoli biliari.

Ora pare dimostrato che la colesterina non si trovi nell'organismo allo stato libero, bensì in forma di etere composto come i *grassi;* durante l'estrazione col metodo ordinario si adoperano gli alcali in soluzione concentrata nell'alcol, e in questo caso gli eteri colesterilici, oleico, stearico e palmitico, che Hürthle ha nel 1896 potuto isolare, si saponificano

mettendo in libertà la colesterina che dal liquido alcolico si estrae poi con etere.

L'*etere colesteriloleico*: $C^{26}H^{43}O.C^{18}H^{33}O$ cristallizza in aghi fusibili a 43° e l'*etere colesterilpalmitico*: $C^{21}H^{43}O.C^{16}H^{31}O$ è in lamelle fusibili a 77°-78°.

Secondo Hürthle la colesterina non esiste libera nel sangue; Hoppe-Seyler vi aveva trovato 0,314 % di colesterina, ma questa doveva provenire da scomposizione dei suoi eteri perchè Hoppe-Seyler saponificava con potassa alcolica; secondo l'autore la *serolina* di Boudet non era altro che l'etere colesteriloleico.

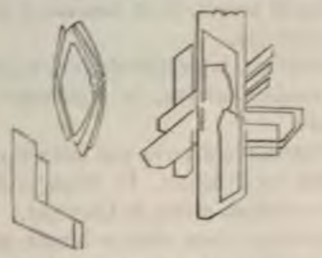


Fig. 197. — Cristalli di colesterina.

L'*etere colesterilstearico* non fu trovato nel sangue, ma si può ottenere artificialmente.

Reazioni della colesterina. — La colesterina si riconosce alle reazioni seguenti:

1) Lasciando evaporare la sua soluzione eterea od alcolico-eterea si separa in lamelle sottili, trasparenti, sovrapposte. Le figure 197 e 198 rappresentano dei cristalli di colesterina.

2) Se si scioglie, ad esempio, gr. 0,01 di colesterina in cm³ 2 di cloroformio, poi si aggiungono cm³ 2 di acido solforico a 1,76 e si agita, il cloroformio si colora in rosso sangue che passa al porporino e l'acido solforico assume fluorescenza verde. Togliendo con una pipetta un poco della soluzione cloroformica colorata e lasciandola evaporare, in una cassula, all'aria, si osservano delle belle colorazioni che vanno dal violetto all'azzurro, al verde e giallo e poi si scolora.

3) Se si scioglie della colesterina a caldo nell'anidride acetica, e dopo raffreddamento si aggiunge dell'acido solforico concentrato, si manifesta una colorazione rosa che passa al rosso poi all'azzurro (Liebermann). È una reazione bella e molto sensibile.

Fig. 198. — Cristalli di colesterina.

Negli escrementi umani, Boudzynski e Humnicki (1896), trovarono una sostanza che denominarono *coprosterina*: $C^{27}H^{48}O$, in cristalli aghiformi fusibili a 95°-96°, insolubili nell'acqua e nell'alcol, solubili nell'etere, cloroformio, ecc. Questa sarebbe una *diidrocolesterina*. La coprosterina trattata con anidride acetica e acido solforico (reattivo di Liebermann) si colora in azzurro poi in verde.

Glicerina. — La *glicerina* si trova allo stato di etere composto o gliceride nei grassi.

Fenoli ed eteri solforici. — Nell'organismo trovansi piccole quantità di fenolo, cresolo ed altri fenoli sotto forma principalmente di eteri, dell'acido solforico, come ad esempio l'acido fenilsolforico:

$$C^6H^5O.SO^3H.$$

Se ne farà cenno nell'urina. Si vegga anche *Acido indossilsolforico* in *Urina*.

PARTE SECONDA

ʼrgani, Tessuti e Liquidi dell'organismo.

I.

E, LINFA E SIEROSITÀ

Sangue.

liquido che circola nei vasi arteriosi esso in movimento dal cuore o dagli tri animali tengono luogo del cuore. po' viscoso, opaco, rosso negli ani-, rosso bruno negli *anellidi*, rosa, nei *molluschi* e incoloro negli altri

hè, come il latte, anche il sangue non ogeneo; il sangue consta di sostanze mente sciolte nell'acqua, di altre che seudosciolte o espanse e di altre che

complesso il sangue consta di un oloro o giallognolo detto *plasma* nel pesi o nuotano dei piccoli corpuscoli *guigni*. Se il sangue si lascia a sè neamente in due parti, una liquida, ente giallognolo detto *siero* e una fondo e si dice *cruore o coagulo*. n tessuto liquido (Hayem).

o. — Boyle fu uno dei primi del udiare il sangue; egli osservò che è lcol, dagli acidi nitrico, solforico e ublimato corrosivo, mentre l'ammo-iù fluido. Ne determinò il peso speci-e ottenne del carbonato di ammonio, umatico e notò il color rosso delle angue lascia. Tentò anche di deter-rzioni relative del siero e del grumo. n nel 1658 scoprì i globuli nel Malpighi (1) nel sangue umano nel 1665. Loewenhoek descrisse meglio i globuli rossi nel 1673 e Menghini (2), che pure descrisse i globuli rossi, dimostrò la presenza del ferro nel sangue.

Hewson notò come diversi sali possono impedire la coagulazione del sangue e notò la forma discoide dei globuli e la proprietà che hanno di mettersi in forma di pila, come si può fare colle monete; lo stesso William Hewson nel 1771 scoprì i globuli bianchi del sangue. Nel 1776 Rouelle dimostrò che l'alcalinità del sangue è dovuta alla soda.

Buquet osservò che il grumo lavato con acqua lascia un sostanza bianca filamentosa, la *fibrina*.

L'analisi chimica esatta del sangue incomincia però solamente al principio di questo secolo coi lavori di Berzelius, di Marcet e specialmente con quelli di Prévost e Dumas.

La costante quantità di ferro nella materia colorante del sangue fu dimostrata prima da Lecanu nel 1827 e 1831.

Caratteri fisici del sangue. — L'opacità e il colore del sangue sono dovuti ai globuli rossi e agli altri elementi istologici che in esso stanno sospesi.

Il *colore*, abbiam visto, varia secondo la classe a cui appartiene l'animale; ma è pure diverso secondo che si considera il *sangue arterioso* od il *sangue venoso*; il primo è di color rosso vermiglio mentre il secondo è di color rosso più scuro.

L'*odore* è speciale del sangue, non si sa ancora a che sia dovuto, e varia da un animale all'altro. Forse l'odore è dovuto ad acidi volatili spostati in piccola quantità dai loro sali dall'acido carbonico. Trattando il sangue con acido solforico si coagula dando un liquido bruno che manda odore acuto e sgradevole dovuto senza dubbio, almeno in parte, a tracce di acidi acetico, butirrico, valerianico, caproico, ecc.

---

alpighi, celebre anatomico e fisiologo a Crevalcore nel 1628, morto a Roma Quirinale nel 1694. Insegnò prima a 'isa e Messina e di nuovo a Bologna; ainato primo medico del Papa. croscopio la circolazione del sangue nel mesenterio della rana, i globuli i devonsi le prime e più importanti truttura del derma, dei reni, ecc., i bombice del gelso; riconobbe le ali delle piante, ecc. Nelle sue ri-*um structura exercitatio anatomica*, *De polypo cordis dissertatio* in *Opera omnia*, Lendini 1687, pagg. 129-130, contiensi la migliore analisi del sangue che fosse possibile fare in quel tempo. Le sue ricerche sul sangue, sulle glandule, sull'anatomia delle piante, sul baco da seta, ecc., fanno di Malpighi uno dei più grandi esperimentatori e naturalisti moderni.

(2) Menghini, professore nell'Università di Bologna; scoprì nel 1746 il ferro nel sangue non solo, ma fece un passo importante di più dimostrando che il ferro trovasi precisamente nei globuli sanguigni: « *in sola sanguinis parte globulari* ».

Secondo Barruel quest'odore varia a secondo della specie degli animali e potrebbe servire per distinguere il sangue di un animale da quello di un altro animale. Ma ciò è erroneo.

Il *sapore* del sangue è salato, sgradevole.

Il peso specifico del sangue umano è in media 1,055, ma può oscillare da 1,030 a 1,075; quello della donna da 1,050 a 1,055 e può oscillare da 1,045 a 1,060. Il sangue di bue 1,060.

La *temperatura* del sangue negli animali superiori oscilla fra 36° e 41°; ma varia nello stesso animale secondo le condizioni.

Il *calorico specifico* oscilla tra 0,97 e 1,07.

La *quantità* totale del sangue dell'uomo è di circa 7,4 % del peso del corpo, cioè nell'uomo adulto da 4,5 a 5 chg.

Reazione chimica del sangue, emoacidimetria ed emoalcalimetria. — Comunemente si dice che il sangue ha reazione *alcalina* e ciò perchè rende azzurra la carta di tornasole. Ma più esattamente dovrebbe dirsi che il sangue ha reazione acida ossia ha una *reazione alcalina apparente* e una *acida reale*. Si può dimostrare la reazione alcalina apparente mediante una lastra di gesso o di terra porosa neutra impregnata di tintura di tornasole rossa, poi lasciata disseccare. Se si mettono alcune goccie di sangue su questa lastra colorata lo siero viene assorbito e con uno spruzzo energico di acqua si possono scacciare i globuli; allora si vedono delle belle macchie azzurre qua e là sul fondo rosso (1).

Questa alcalinità è dovuta ai sali, ad elementi cristalloidi perchè il sangue dializzato non ha più reazione alcalina. È dovuta ai fosfati e carbonati alcalini (2).

Chimicamente il sangue ha reazione acida; contiene i fosfati: Na^2HPO^4 e NaH^2PO^4 e bicarbonato: $HNaCO^3$; la reazione acida del fosfato acido è mascherata dalla apparente reazione alcalina dei bicarbonati e del fosfato bisodico. Questi sali a reazione alcalina sono in realtà *sali acidi;* se li trattiamo con soda caustica neutralizzano una parte di questa perchè contengono ossidrili acidi. Ed invero possiamo dimostrare la funzione acida del fosfato bisodico; se la sua soluzione trattiamo con cloruro di bario, mentre la soluzione prima aveva reazione alcalina, il filtrato ha reazione acida. E ciò si capisce; si forma del fosfato neutro di bario e rimane libero una parte dell'acido cloridrico del cloruro e quindi se il liquido alcalino era prima azzurro il filtrato deve essere rosso:

$$3BaCl^2 + 2Na^2HPO^4 = Ba^3(PO^4)^2 + 4NaCl + 2HCl.$$

In causa dell'acido carbonico che il sangue contiene non possono esservi in esso delle vere sostanze alcaline. Si deve dunque determinare la *alcalinità apparente* (emoalcalimetria) e l'*acidità reale* (emoacidimetria), due valori che possono variare in senso opposto.

Si può dimostrare l'acidità del sangue trattando il sangue od il siero con eccesso di soda caustica titolata, aggiungendo del cloruro di bario in eccesso per precipitare i fosfati e i carbonati neutri che si sono formati, poi rititolando nel filtrato la soda rimasta libera; si vedrà che una parte della soda adoperata fu neutralizzata dallo siero o dal sangue. Su questo fatto si basa la determinazione quantitativa della reazione del sangue.

L'alcalescenza del sangue negli individui sani oscilla fra 270 e 301 mgr. di Na^2CO^3 per cm^3 100 di sangue; o se si riferisce alla soda caustica: NaOH sarebbe per cm^3 100 di sangue di mgr. 218-228; diminuisce durante la digestione. Diminuisce in molte malattie. Per agire su piccole quantità di sangue si vegga il metodo di Drouin (1891).

L'acidità sarebbe circa mgr. 200 di NaOH. L'acidità reale si determina trattando un determinato volume di sangue o di siero con un determinato volume di NaOH $\frac{N}{10}$ poi aggiungendo un eccesso di $BaCl^2$ che precipita i fosfati e carbonati neutri *veri* (Na^3PO^4 e Na^2CO^3) filtrando e dosando la soda nel filtrato con un liquido acido titolato, ossalico o tartarico. La diminuzione del titolo della soda indica la quantità di questa occorsa per trasformare i fosfati acidi e bicarbonati in fosfati neutri e carbonati neutri. Una parte della soda è occorsa a trasformare Na^2HPO^4 in PNa^3O^4 e $NaHCO^3$ in Na^2CO^3 e quindi:

$$2Na^3PO^4 + 3BaCl^2 = Ba^3PO^4 + 6NaCl.$$

Componenti del sangue. — Il sangue contiene dei *gas:* ossigeno, azoto, anidride carbonica, argon; dell'acqua; delle materie organiche che sono: sieroalbumina o serina, globulina, emoglobina, sieroglobulina, fibrina (proveniente dal fibrinogeno con la fibrinoplasmina), grassi e piccole quantità di saponi, lecitina, colesterina, acido carbamico, e piccole quantità di urea, acido urico, glucosio e so-

(1) Liebreich, *Berichte*, 1868.

(2) È erroneo che, come alcuni credono, l'alcalinità del sangue sia dovuta al *bicarbonato di sodio* ed al *fosfato tribasico di sodio* insieme; se contiene il bicarbonato non può contenere contemporaneamente il fosfato trisodico; tanto più che il sangue contiene anche acido carbonico libero. Se si fa passare una corrente di anidride carbonica attraverso una soluzione di fosfato bisodico si forma del bicarbonato sodico e del fosfato acido di sodio:

$$Na^2HPO^4 + H^2CO^3 = NaH^2PO^4 + NaHCO^3$$

ed il liquido assume reazione contemporaneamente acida ed alcalina alle carte di tornasole.

stanze simili, creatina, creatinina, ipoxantina, acidi: ippurico, succinico, sarcolattico; pigmenti, fermenti: fermento della fibrina, glicolitico, lipasa; leucomaine (plasmaina); delle materie minerali: fosfati alcalini e terrosi, solfati alcalini, cloruri di sodio e di potassio, carbonati e bicarbonati alcalini, traccie di ammoniaca, di ferro, silice, fluoruri, ecc.

Coagulazione. — La *coagulazione* è il fenomeno fisico-chimico più importante che presenta il sangue. Appena uscito dai vasi, dopo 2-6 minuti, il sangue si rappiglia in massa gelatinosa che a poco a poco si contrae, cade al fondo e lascia uscire un liquido giallognolo o giallo rossastro. La contrazione del coagulo è completa dopo 24 ore. Secondo che si lascia coagulare spontaneamente oppure si modificano le condizioni in cui può avvenire questo fenomeno, il sangue si divide nelle parti seguenti:

1) Siero e coagulo (coagulazione spontanea);
2) Globuli e plasma;
3) Fibrina e sangue defibrinato.

1) *Coagulazione spontanea*. — Appena uscito dai vasi il sangue si coagula (V. sopra). Il tempo tra l'uscita del sangue e il principio della formazione del coagulo varia molto secondo gli animali, secondo lo stato in cui trovasi un medesimo animale, ecc. Il liquido chiaro giallognolo sovrastante dicesi *siero*, il *coagulo* dicesi anche *cruore*. Il coagulo consta della fibrina che separandosi in minute fibrille involge quasi come in una rete i globuli rossi, i globuli bianchi e gli altri elementi istologici del sangue; i globuli rossi che sono i più pesanti si depositano prima e vanno al fondo, i globuli bianchi o leucociti si depositano dopo e quindi vediamo spesso la parte superiore del coagulo quasi biancastra. In molte malattie infiammatorie si vede benissimo questo strato bianco sovra il coagulo; dicesi *cotenna* questa parte bianca. Sullo spessore della cotenna hanno influenza molte cause tra le quali la forma del vaso: in un vaso alto e stretto si forma più cotenna. Il sangue di cavallo che si coagula lentamente dà più cotenna. Una volta si dava erroneamente una grande importanza alla formazione della cotenna.

Un buon metodo per avere dello siero limpidissimo e privo affatto di emoglobina è stato indicato da Socin (1).

Se si mette il coagulo dentro un pannolino, si lava con acqua, poi si strizza con precauzione sotto un filo continuo di acqua, tutti i globuli si disfanno e passano nel filtrato; rimane nel pannolino la *fibrina* decolorata che si presenta in filamenti elastici biancastri e che si può lavare bene con alcol e poi con etere.

2) *Globuli e plasma. Separazione dei globuli dal plasma*. — Il celebre Giovanni Müller riuscì pel primo a separare i globuli dal plasma; osservò che aggiungendo un poco di acqua zuccherata al sangue di rana se ne ritarda la coagulazione e il sangue può essere filtrato: i globuli rimangono sul filtro ed il plasma passa incoloro. Molte altre sostanze possono ritardare la coagulazione e permettere quindi di filtrare il sangue separando i globuli; basta anche tenerlo a 0°. Se si riceve il sangue in una soluzione satura di solfato sodico, i globuli si contraggono, si sformano, cadono al fondo e possono raccogliersi sul filtro e, lavati bene con solfato di sodio, si hanno privi di plasma (Denis). Può servire anche il solfato di magnesio (Schmidt); anche il cloruro di sodio o meglio una miscela di solfato di magnesio e di cloruro di sodio. Si fa colare il sangue che esce dalla vena in una soluzione raffreddata e diluita contenente 2 % di solfato di magnesio e 2 % di cloruro di ammonio. I globuli si separano rapidamente, senza sformarsi, ed il plasma rimane incoloro. Si raccolgono sul filtro. Nel plasma rimane il fibrinogeno e gli altri costituenti del sangue.

Se si raccoglie il sangue in una soluzione satura di cloruro di sodio o di solfato di magnesio (circa vol. 1 di soluzione salina per vol. 2 di sangue) il fibrinogeno non si coagula; dal liquido a poco a poco si separano i globuli e gli altri elementi morfologici e si ha un plasma, con la soluzione salina, che contiene il fibrinogeno, la sieroalbumina e la sieroglobulina. Il fibrinogeno può essere separato saturando il liquido con cloruro di sodio. Il fibrinogeno è una sostanza solubile nell'acqua, la cui soluzione coagula per l'azione del calore e meglio per l'azione del fermento-fibrina; basta infatti mettere un poco del coagulo di sangue (che contiene il fermento) in una soluzione acquosa di fibrinogeno e tosto coagula la fibrina.

Dibattendo il sangue fresco con 0,06-0,1 % di ossalato di sodio in polvere si può impedire la coagulazione del sangue e avere così un metodo per la preparazione del plasma (Biernacki, 1894).

Se si raccoglie il sangue di cavallo direttamente in una soluzione a 5-6 % di ossalato potassico in modo che la miscela contenga 0,25-0,30 % di ossalato di potassio, si può mediante la macchina centrifuga ottenere il plasma ben separato dai globuli.

3) *Fibrina e sangue defibrinato*. — Se si dibatte il sangue appena uscito dal vaso con un fascio di fili di platino o di vimini o con una stecca di balena la fibrina si attacca all'agitatore e il liquido rosso può essere filtrato per pannolino.

Il sangue contiene sciolto il *fibrinogeno*, che è una sostanza albuminoide del genere delle globuline, la quale per l'azione del *fermentfibrina* (*fermentum fibrinae*) si coagula dando una sostanza solida fibrillare detta *fibrina*; il fibronogeno è la forma solubile della fibrina.

(1) *Zeits. für physiol. Chem.*, t. XV, pag. 119.

La fibrina che è ancora rossa può essere separatamente lavata e si ottiene come fu detto più sopra. Il liquido rosso filtrato consta dello siero che tiene in sospensione solamente i globuli; dicesi *sangue defibrinato;* questo lasciato a sè in quiete si separa in globuli che vanno al fondo e in siero limpido giallognolo. La separazione è completa dopo 2-3 giorni. Con un apparecchio a forza centrifuga si può fare meglio questa separazione dei globuli.

Il sangue è dunque costituito oltre ai gas, essenzialmente di:

Globuli e Plasma

rossi bianchi fibrina siero

Coagulo.

Azione degli agenti chimici sul sangue. — Il sangue uscito dalle vene o dalle arterie *coagula*. La coagulazione, abbiamo già visto, può essere ritardata o impedita da molte sostanze sciolte in acqua quali: il nitrato potassico, il fosfato acido di sodio, i carbonati alcalini, il cloruro di sodio, ecc.

Se si defibrina del sangue dibattendolo, poi si mescola con 5-6 volte il suo volume di una soluzione di *solfato sodico* satura a freddo, il sangue può essere filtrato, nel filtro rimangono i globuli, un po' rotti, ed il filtrato consta dello siero appena colorato un poco in giallastro. Scaldando il sangue anche sfibrinato si coagula in massa bianco-rossa. L'alcol, gli acidi minerali, il tannino, i sali metallici coagulano più o meno prontamente il sangue.

Trattando il sangue con acqua di cloro si decolora, si coagula; scaldando diventa quasi incoloro e appena torbido; nel liquido così ottenuto dopo raffreddamento, si hanno, col solfocianato potassico o col ferrocianuro potassico, le reazioni del ferro (1).

Molti gas agiscono sul sangue alterandolo più o meno profondamente. Facendovi gorgogliare del gas *ossigeno* assume un color rosso chiaro, col CO^2 invece si colora in rosso ciliegia scuro.

L'*ossido di carbonio* colora il sangue in rosso violaceo trasformando l'ossiemoglobina in emoglobina ossicarbonica.

L'*acido solfidrico* lo colora in verdastro sporco, decomponendo l'ossiemoglobina.

L'*idrogeno arsenicale*, l'*idrogeno antimoniale*, l'*etere*, l'*acido cianidrico*, il *cloroformio*, ecc., trasformano il sangue in un liquido rosso scuro, disciogliendo i globuli, che passano nel plasma.

La carta imbevuta di tintura alcolica di guaiaco al 3 % diventa azzurra col sangue defibrinato diluito con acqua, meglio se vi è presente dell'essenza di trementina ozonizzata.

Il sangue evaporato a secco lascia un residuo di color rosso bruno, la cui cenere è di color rosso ferruginoso.

Globuli rossi. — I globuli rossi (che si dicono anche *emazie* da αἷμα, *sangue*) dell'uomo e di quasi tutti i mammiferi, sono rotondi ed hanno forma di lenti biconcave, e visti al microscopio di faccia sembrano dischi depressi al centro. Spesso sono riuniti come pacchi di monete, e ciò è dovuto probabilmente ad un fenomeno di capillarità.

La figura 199 rappresenta con un ingrandimento di 1000 diametri i globuli rossi e i globuli bianchi

Fig. 199. — Globuli rossi e globuli bianchi del sangue dell'uomo.

dell'uomo: *a* globulo rosso visto di faccia, *b* visto di profilo, *c* in fila, *e f* spinoso, *g* sferico; L grossa cellula linfatica del sangue, *l* piccola cellula linfatica, *p* cellula linfatica granulosa, *n* granulazioni libere. La figura 200 rappresenta uno stesso globulo rosso umano (1000 diametri) visto allontanandolo l'obiettivo (*a*) e avvicinandolo (*b*) (Ranvier).

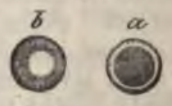


Fig. 200. — Globulo rosso del sangue umano.

I globuli dell'uomo e dei mammiferi non hanno nucleo altro che durante la vita intrauterina; i globuli invece dei rettili, batraciani e di quasi tutti i pesci hanno un nucleo sempre ben visibile. Inoltre i globuli degli uccelli, pesci, rettili, batraciani e di alcuni mammiferi sono elittici e non rotondi.

La figura 201 rappresenta i globuli del sangue di rana: *a* globulo rosso visto in faccia, *b* di profilo *c* visto per $^3/_4$, *n* leucocito o cellula linfatica in riposo, *m* cellula linfatica con prolungamenti ameboidi, *k* cellula linfatica morta, *p* cellula fusiforme incolora (ematoblasta o piastrina alterata ?), *v* piccolo vacuolo nella cellula.

Dal Duval (*Précis d'Hystologie*) togliamo anche la fig. 202 che rappresenta diversi tipi di globuli rossi: 1, dell'uomo; 2, del cammello; 3, del piccione; 4, del proteo; 5, del tritone; 6, della rana; 7, del *cobitis* (pesce); 8, lampreda: *a*, visti di faccia; *b*, di profilo.

(1) In questo modo noi facciamo una elegante esperienza di corso per dimostrare il ferro nel sangue fresco, o nel sangue disseccato, senza bisogno di distruggere la materia organica per calcinazione.

pesci hanno globuli elittici nucleati come quelli
ına eccetto però i ciclostomi (lamprede). I globuli
proteo sono i più grossi. Mentre un millimetro
di sangue umano contiene circa 5,000,000 di
ıuli e quello della rana 400,000 il numero dei

Fig. 201. — Globuli del sangue della rana.

ıuli è di 2,000,000 in media negli uccelli, ,000-700,000 nei pesci e 35,000 nel proteo. iù innanzi sarà detto del numero e delle dimeni dei globuli rossi.

Fig. 202. — Diversi tipi di globuli rossi del sangue.

globuli rossi hanno il peso specifico di circa)0; superiore cioè a quello del siero e del plasma è 1,027); quindi si capisce come abbiano tena a separarsi quando il sangue è in riposo. ull'azione di vari agenti sarà detto nella ricerca iico-legale del sangue.

sangue defibrinato contiene le proporzioni seıti, in media, di globuli e di siero:

	Globuli	Siero	
Uomo . .	48 %	52 %	(Abbonet)
Cavallo. .	53	47	(Bunge)
Cane. . .	35,7	63,4	(Hohlbeck).

È difficile determinare con esattezza la composizione quantitativa dei globuli rossi; il contenuto in acqua pare possa variare da 550 a 680 e quindi la materia solida da 450 a 320.

1000 p. di globuli rossi *umidi* hanno la composizione seguente:

Acqua		688
Materie organiche		304
Emoglobina	280,0	
Albuminoidi dello stroma .	19,0	
Lecitina, colesterina, ecc. .	2,7	
Grassi	2,3	
Materie minerali		8
Cloro	1,686	
Acido solforico	0,066	
Acido fosforico	1,134	
Potassio	3,828	
Sodio	1,052	
Fosfato di calcio	0,114	
Fosfato di magnesio . .	0,073	
Ossigeno (combinato) . .	—	
Anidride carbonica . . .	—	

Secondo le analisi fatte nel laboratorio di Hoppe-Seyler 1000 p. di globuli rossi, secchi contengono:

Sangue di	Emoglobina	Albuminoidi	Lecitina	Colesterina
Uomo.	868-943	122-151	7,2-3,5	2,5
Cane	865	126	6,0	4,0
Oca	627	364	5,0	5,0
Serpente . . .	467	525	—	—

Come si vede è assai diverso il rapporto dell'emoglobina cogli albuminoidi nei corpuscoli rossi nucleati e non nucleati; i non nucleati (uomo, cane, ecc.) sono più ricchi di emoglobina e più poveri di albuminoidi.

L'ossiemoglobina si trova nel sangue umano nella proporzione media del 13 % del sangue totale, 40,4 % del peso dei globuli e 95,5 % di tutte le sostanze organiche dei globuli (Hoppe-Seyler).

Alla parte del globulo che rimane dopo tolta la materia colorante fu dato da Rollet il nome di *stroma*.

Globuli bianchi. — I globuli bianchi del sangue si dicono *leucociti* (da λευκὸς *bianco* e κύτος *cavità, cella*) o anche *cellule linfatiche* e sono piccole cellule quasi sferiche, bianche, con contorno irregolare e superficie un poco granulosa. Coll'acqua o coll'acido acetico che gonfiano i leucociti si possono vedere uno o più nuclei.

I leucociti furono scoperti nel 1771 da W. Hewson e nel 1846 Wharton Jones scoprì che essi sono dotati di movimento *ameboide*. Questi leucociti o cellule bianche che si formano specialmente nella

mila sono piccoli, da 5 a 9 millesimi di millimetro, e si trovano nel sangue in numero molto minore che non i globuli rossi: circa 1 per 500 globuli rossi, ma questo numero può variare molto.

I leucociti non sono elementi istologici caratteristici del sangue perchè si trovano in altre parti dell'organismo, nella linfa, nel midollo delle ossa, nel tessuto adenoide, ecc.

I leucociti contengono si può dire le stesse sostanze che i globuli rossi, meno la materia colorante; vi si trovano degli albuminoidi, della nucleina, della cerebrina, lecitina, glicogeno, inosite, colesterina, materie estrattive e minerali.

Quando si trattano con acqua si ha una soluzione da cui col solfato di magnesia si può separare una β cito o β *linfoglobulina* coagulabile a 72° ed una α cito o α *linfoglobulina* a 48°-50° Halliburton; la parte non solubile nell'acqua si scioglie nel cloruro di sodio al 10 %, e la soluzione diluita con molta acqua dà una nucleoalbumina (1).

La parte solubile nell'acqua non precipitabile dal solfato di magnesia contiene una sostanza che appartiene alle nucleoalbumine, detta *jalina* da Rovida ed ora *nucleoistone* da Lilienfeld.

Questo nucleoistone sarebbe il costituente principale del nucleo dei leucociti; è solubile negli alcali diluiti e riprecipita coll'acido acetico diluito. Scaldato cogli acidi o cogli alcali diluiti si scinde in una *leuconucleina* e in una sostanza albuminoide l'*istone*.

Questa leuconucleina contiene 5 % di fosforo e dà un acido nucleico detto *acido adenilico* o *acido timonucleico*.

Secondo Lilienfeld la composizione quantitativa dei leucociti sarebbe in 100 parti:

Albuminoidi	1,76
Leuconucleina	68,78
Istone	8,67
Lecitina	7,51
Grassi	4,02
Colesterina	4,40
Glicogeno	0,80
Basi nucleiniche	15,17

I globuli bianchi aumentano molto in certe malattie; nella *leucocitemia* diminuisce sino l'intensità colorante del sangue.

Questi leucociti hanno molta importanza anche nella coagulazione del sangue e nella distruzione e formazione dei globuli rossi.

Proprietà importante di queste cellule è quella di essere dotate di *movimenti ameboidi* dovuti alla contrattilità del loro protoplasma cioè emettono e ritraggono dei prolungamenti, si allungano e si accorciano e cambiano di continuo la loro forma fondamentale; in causa di ciò possono passare attraverso le pareti dei capillari sanguigni (fenomeno cui si dà il nome di *diapedesi*) (2); possono trattenere e attrarre nel loro interno delle materie estranee quali goccioline di grasso, microbi, ecc., e dentro la cellula queste so-

(1) Reca veramente meraviglia che si possano distinguere tante globuline fondandosi quasi unicamente sulla temperatura a cui coagulano. La β *citoglobulina* coagula a 65°-69° nella soluzione al 5-10 % di cloruro di sodio e la α *citoglobulina* a 75° nella soluzione al 5-10 % di solfato di magnesia.

Oltre queste due si hanno: la *sieroglobulina* o *paraglobulina*, che è la meglio studiata, coagula da 68° a 80°; la *metaglobulina* o *fibrinogeno*; la *fibrinoglobulina* che coagula a 65°; tre *neuroglobuline* coagulabili a 46°, 56°, 75° che pare si trovano anche in altri tessuti; la *ovoglobulina*, una *lattoglobulina*; la *mioglobulina*; tre *globuline* coagulabili a temperatura diversa (45°, 56°, 75°) furono estratte dal fegato, poi si hanno le globuline della retina, del cristallino, le globuline velenose dei batteri del colera, dell'*Abrus precatorius* e di altri vegetali, ecc., ecc.

Alcuni negarono l'esistenza della caseina nel latte, ma vi ammisero nientemeno che: la *caseoalbumina*, la *caseoprotalbina*, l'*orroproteina*, *sieroalbumina*, *lattosintoprotalbina*, *lattosintogeno*, *lattopeptone*, *lattopseudopeptone*, *ecc.* (Danilewsky e Radenhausen, 1880-81 citati da Duclaux, *Le Lait*, pag. 74).

Già nel 1869 Danilewsky cominciò a distinguere nel bianco d'uovo quattro albumine: albumina vera insieme alle albumine *a*, *b*, *c*. Nel 1880 poi egli pubblicò una serie di ricerche *sulla costituzione chimica dell'albumina*. Comincia ad ottenere due albumine α e β; dalla β, per azione degli alcali o della pancreatina, ottiene: *protalbina*, *protalbinina*, *protalbarnaga*, *protalbiroseina* e poi il *protalbogeno*, *pseudopeptone*, *peptone*, *sintopeptone*; e colla pepsina altri otto prodotti diversi che non nomino. I quattro primi corpi da me citati *si distinguono dal colore* (grigio, giallo chiaro, ranciato e rosa) *che assume il residuo dell'evaporazione coll'alcol*. E così di seguito con le altre albumine e peptoni. Questa, per molti, è la chimica degli albuminoidi. È una vera fiumana di albuminoidi nuovi che non hanno nemmeno l'ombra di composti definiti, e che si distinguono unicamente pei nomi strani.

Insisto su questi fatti, perchè molti lavori di Zoochimica e Chimica fisiologica si intraprendono con troppa fretta e con poca base scientifica; si ha una numerosa bibliografia riguardo gli albuminoidi, lavori spesso contraddittori e non privi di errori che dovranno poi essere corretti in ricerche posteriori.

Tutti i giorni si assiste al fatto strano di coloro che, pur non avendo mai fatte ricerche di Chimica pura di qualche importanza, colla più grande leggerezza intraprendono ricerche sugli albuminoidi, distinguono, separano, dosano albumine su albumine, ecc., basandosi talora su valori analitici che sono inferiori agli errori inevitabili della sperimentazione.

(2) Il fenomeno della *diapedesi* fu scoperto da Cohnheim (1867).

stanze estranee subiscono una vera digestione. A questo fenomeno si dà il nome di *fagocitosi* (da φαγειν, *mangiare* e κύτος, *cavità, cellula*) (Metschnikoff) ed ha una grande importanza; è una vera lotta dei leucociti contro i microbi, dell'organismo animale contro agenti patogeni (1).

Si dicono cellule *eosinofile* quei piccoli leucociti i cui noccioli o granulazioni hanno tendenza ad attrarre i colori di anilina e specialmente l'*eosina*.

Bizzozero (1882) sotto il nome di *piastrine* ha descritto un terzo elemento morfologico del sangue, da lui osservato nell'animale vivente; le piastrine appena estratte dai vasi si alterano, si disgregano e assumono l'aspetto di granulazioni.

La composizione chimica delle piastrine non è conosciuta; constano essenzialmente di sostanze albuminoidi. Hanno importanza per la patologia e per la coagulazione del sangue.

Hayem descrisse sotto il nome di *ematoblasti* degli elementi sanguigni incolori, facilmente alterabili, e che credeva si trasformassero in globuli rossi.

Siero del sangue. — Lo siero contiene delle materie albuminoidi e principalmente due: la *sieroalbumina* e la *sieroglobulina* o *paraglobulina*. Il siero sanguigno è un liquido giallognolo, giallo verdastro o rossastro, con reazione alcalina, che scaldato coagula (*sieroalbumina*) ed il coagulo è giallognolo o rossastro.

Precipita, come il sangue, con l'alcol, gli acidi, i sali metallici, il tannino, ecc. Aggiungendo qualche goccia di acido acetico diluito, facendo bollire e filtrando si ha un liquido limpido, incoloro, privo di albumina.

Diluendo molto lo siero con acqua, si intorbida e facendovi passare una rapida corrente di anidride carbonica si precipita la *paraglobulina* in fiocchi bianchi e leggieri; il liquido filtrato trattato con traccia di acido acetico dà un precipitato bianco, polverulento di albuminato di sodio (Gorup-Besanez).

Lo siero del sangue oltre alle materie albuminoidi accennate (*sieroalbumina* e *sieroglobulina*) contiene dell'*ovomucoide* o una sostanza molto simile che per ebollizione cogli acidi dà un prodotto che riduce la soluzione alcalina di rame e dell'acido solforico (Zanetti).

Il fermento che coagula il fibrinogeno detto *fermentum fibrinae* e da alcuni anche *trombina* pare che si formi nel momento in cui il sangue coagula.

1000 p. di siero sanguigno.

	Uomo	Bue	Cavallo
Acqua	907,9	910,4	914,0
Materie solide	92,1	89,6	86,0
di cui:			
Materie albuminoidi . .	76,2	75,0	72,6
Globulina precipitata dal $MgSO^4$	31,0	41,7	45,6
Siero-albumina e altri corpi albuminoidi . .	45,2	33,3	26,8
Lecitina, grassi, urea, acido urico, materie estrattive	7,1	6,6	5,4
Sali minerali	8,8	8,1	8,0

Materie minerali di 1000 p. di siero.

	Uomo	Bue	Cavallo
Cloro	3,61	3,72	3.75
P^2O^5	0,37	—	—
SO^3	0,13	—	—
K^2O	0,39	0,25	0,27
Na^2O	4,46	4,35	4,43
CaO	0,16	0,13	—
MgO	0,10	0,04	—
Fe^2O^3	traccie	0,01	traccie
CO^2 (in parte perduto per calcinazione) . .	—	—	—

I sali più abbondanti sono: cloruro di sodio gr. 5-6, bicarbonato di sodio gr. 2-4, il fosfato bisodico gr. 0,15-0,2, i fosfati di calcio e di magnesio gr. 0,5-0,6, cloruro di potassio gr. 0,3-0,6, solfato sodico gr. 0,2-0,3.

Secondo Bunge (1876) i composti minerali dello siero (di cavallo, bue, suino) sarebbero nella proporzione percentuale seguente:

Potassa	0,026
Soda	0,435
Calce	0,013
Magnesia	0,004
Cloro	0,369
Acido fosforico	0,022

(1) Le leggi della meccanica molecolare potranno forse un giorno spiegare questi complicati fenomeni dei quali oggi sotto il riguardo chimico se ne sa ben poco. L'organismo animale non è che un immenso complesso di altri organismi minori, i quali spesso sono tra loro in lotta secondo la grande legge darviniana. I cosidetti *fagociti*, o *cellule divoratrici*, digeriscono, trasformano e distruggono le cellule meno attive o vecchie. Queste cellule divoratrici sono essenzialmente costituite, anzi forse unicamente, di materie albuminoidi; e probabilmente contengono qualche albuminoide-enzima attivissimo.

Vi si trovano poi delle traccie di fluoruri, di rame, di silice.

Come si vede il siero è più ricco in sali di sodio, mentre i globuli sono più ricchi in sali di potassio. Contiene pochi solfati. Inoltre è da osservare che la maggior parte dei solfati e fosfati che troviamo nelle ceneri provengono dall'ossidazione del solfo delle materie organiche e dal fosforo delle lecitine.

Nel siero e nel plasma trovasi un poco di ammoniaca sotto forma di sale ammoniacale. Secondo Nencki, Pawlow e Zalesky si trova mgr. 1,4-11,2 di NH^3 per 100 gr. di sangue, secondo la vena che lo fornisce.

Lo siero del sangue in condizioni normali contiene sempre un poco di *glucosio*, la cui quantità è indipendente dall'alimentazione. Secondo le determinazioni di Otto il sangue ne contiene 0,11 % e negli altri animali se ne trova di più, ma mai in quantità superiore a gr. 0,2 %.

Oltre al glucosio lo siero del sangue contiene anche delle piccole quantità di un'altra sostanza riduttrice che pare identica colla *jecorina* (Jacobsen, 1892) e anche un poco (0,015%) di *gomma animale*, secondo Freund (1892). Nello siero del sangue trovansi anche delle piccole quantità di *acido lattico*, di *urea* (al più 0,05%) ed ancor più piccole quantità di *acido urico* e di *creatina*. Contiene *lecitina* e *colesterina*.

In condizioni patologiche può contenere delle nucleoalbumine, delle albumosi, dell'acetone, degli acidi volatili, dell'acido β-ossibutirrico, della melanina, delle basi xantiniche, ecc.

Analisi chimica del sangue. — L'analisi completa del sangue è una operazione lunga e molto delicata. Gli antichi metodi di Prévost e Dumas, di Scherer, di Figuier, ecc., non servono più.

Tanto per dare una idea come si separano i principali componenti organici del sangue diamo il Quadro seguente:

Analisi del sangue.

<table>
<tr><td colspan="5">Si mescola il sangue estratto di recente con 1/8 del suo volume di una soluzione satura di Na^2SO^4 o di $MgSO^4$, si lascia a sè, poi si filtra:</td></tr>
<tr><td colspan="3">La soluzione (plasma): diluita con 10 vol. d'acqua si lascia a sè:</td><td colspan="2">Il precipitato (corpuscoli rossi del sangue): si trattano con soluzione al 3 % di NaCl e si lascia 24 ore a sè; il precipitato (globuli puri) si tratta con acqua, senza agitare:</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Il precipitato: cogli acidi e cogli alcali si gelatinizza; è fibroso e coll'alcol si fa duro:
Fibrina
(fibrinogeno, fibrinogranuloso).</td><td colspan="2">Il siero del sangue (la soluzione): si diluisce col doppio vol. di acqua e poi si satura con $MgSO^4$ in polvere:</td><td rowspan="2">Soluzione:
Fatta bollire si ottiene una massa bruna formata da ematina ed albumina coagulata. Con potassa a caldo dà liquido bruno intenso che contiene albuminato ed ematina.
Emoglobina.</td><td rowspan="2">Massa gelatinosa:
Per agitazione con acqua ed etere si raccoglie su filtro. È facilmente solubile nella soluzione di NaCl e nell'acido Hl a 0,1 %.
Globulina.</td></tr>
<tr><td>Precipitato:
Si scioglie nella soluzione al 10 % di NaCl e la soluzione coagula a circa 75°.
Siero-globulina.</td><td>Soluzione:
Coagula a 70°-73°.
Siero-albumina.</td></tr>
</table>

Uno dei metodi migliori per l'analisi completa del sangue è quello di Hoppe-Seyler e che si troverà descritto nel suo *Trattato di Analisi chimica applicata alla Fisiologia* (1).

Riproduciamo nella Tabella seguente la composizione del sangue normale dell'uomo quale è data da C. Schmidt:

(1) Per l'analisi del sangue si vegga inoltre: Bunge, *Zur quantitativen Analyse des Blutes* in *Zeits. f. Biol.*, 1876, t. XII e *Trattato di Chimica biologica* trad. di P. Albertoni, pag. 192; Abbonet, *Quantitative Analyse des Menschenblutes*, Dorpat 1887.

Sangue normale (uomo di 25 anni).

Acqua		788,70
Materie solide		211,30
Globuli 513,04 (1)	Acqua	349,71
	Materie solide ossia:	163,33
Emoglobina		7,58
Globulina		152,21
KCl		1,88
K^2SO^4		0,06
Fosfato di potassio		1,20
» di sodio		0,32
Na^2CO^3		0,17
Fosfato di calcio		0,048
» di magnesio		0,031
		163,49
Plasma 486,96	Acqua	439,00
	Materie solide ossia:	47,96
Fibrina		3,93
Albuminoidi e principii estrattivi		39,89
KCl		0,19
K^2SO^4		0,13
NaCl		2,70
Fosfato sodico		0,14
Na^2CO^3		0,74
Fosfato di calcio		0,14
» di magnesio		0,10
		47,96

(C. Schmidt).

L'analisi del sangue certamente si è perfezionata coi metodi di Hoppe-Seyler e di Bunge già accennati, ma non si conosceva nessuna analisi completa fatta sullo stesso campione di sangue, eccetto quelle di Schmidt, che sembrano abbastanza esatte. Trascriviamo una delle analisi complete di sangue fatte da Abderhalden (1897). Egli determinò il rapporto fra il siero e i corpuscoli col metodo di Bunge per mezzo della centrifuga e pure col metodo di Bunge fece l'analisi delle ceneri; determinò invece l'emoglobina e gli altri componenti organici secondo Hoppe-Seyler (V. Tabella a pagina seguente).

Il sangue contiene in totale 21-23 % di albuminoidi, determinati col dosare l'azoto col metodo Kjeldahl e moltiplicando il prodotto per 6,25; il che non è esatto, anzi è addirittura erroneo, perchè non si tien conto dell'azoto delle sostanze estrattive non albuminoidee.

Non è sempre necessario fare un'analisi completa del sangue, è invece più spesso necessario dosare qualcuno dei suoi componenti e specialmente l'*emoglobina* od *ossiemoglobina*.

(1) Questa quantità è ritenuta da tutti un po' troppo grande; però concorda bene colle ultime analisi di Abderhalden.

Dosamento dell'emoglobina. — È questo senza dubbio uno dei problemi più delicati che riguardano l'analisi del sangue.

La quantità di emoglobina varia molto secondo la specie animale; un litro di sangue contiene le quantità seguenti di emoglobina calcolata secca:

Uomo adulto	gr.	119-130
Donna adulta	»	105-114
Vecchio	»	89-105
Toro	»	108-123
Vacca	»	95-104
Vitello	»	75-95
Cavallo	»	104-118
Cane	»	130-138
Rana	»	23-33

Emoglobina in p. 100 di globuli secchi:

Uomo	86,7-94
Bue	70,0
Cane	86,5
Porco	71,2

Nei neonati la quantità di emoglobina è relativamente grande, va poi diminuendo (Winternitz, 1896); nei cani per gr. 100 del peso del corpo trovò:

20 ore	dopo la nascita	gr.	1,366 %
2 giorni	»	»	0,848 »
3 »	»	»	0,778 »
7 »	»	»	0,600 »

In tre feti direttamente estratti per laparotomia e che non avevano ancora respirato trovò 17,36-14,11-13,97 % di emoglobina mentre il sangue della madre ne conteneva 10,19 %.

Se si pone il contenuto di emoglobina nel neonato = 100 si hanno le seguenti quantità relative all'età:

1-3 giorni	100
6 mesi-5 anni	55
5-15 anni	58
15-25 »	64
25-45 »	72
45-60 »	63

Nello stato di salute vi è un rapporto quasi costante fra il numero dei globuli rossi e la quantità di emoglobina; Malassez trovò in uomini sani 4,000,000-4,600,000 globuli per mm³ 1 e mgr. 0,125-0,136 di emoglobina; nelle malattie, come ad esempio la clorosi, questo rapporto è modificato ed i globuli sono meno ricchi di emoglobina. Appunto per questo fatto che i globuli possono essere più o meno ricchi di emoglobina, e che la funzione principale spetta all'emoglobina, è più importante dosare la emoglobina che non numerare i globuli; vi può essere un sangue con un numero normale di globuli e povero di emoglobina (anemia grave, clorosi) (2).

(2) In quale stato esista l'emoglobina nel globulo non è ancora dimostrato con sicurezza.

Acqua	[illegible]								
Materie solide	[illegible]								
[illegible]	[illegible]								
Albumina	[illegible]								
Zucchero	[illegible]								
[illegible]	[illegible]								
Lecitina	[illegible]								
Grassi	[illegible]								
Acido fosforico come nucleina	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Soda	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	
Potassa	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Ossido di ferro	[illegible]	Ossido di ferro		Ossido di ferro	[illegible]	Ossido di ferro		Ossido di ferro	[illegible]
Calce	[illegible]	Calce	0,1113	Calce		Calce	0,0523	Calce	
Magnesia	0,064	Magnesia	0,045	Magnesia	0,0129	Magnesia	0,0211	Magnesia	0,0809
Cloro	2,785	Cloro	3,726	Cloro	1,327	Cloro	1,7528	Cloro	1,010
Acido fosforico	1,120	Acido fosforico	0,240	Acido fosforico	1,0072	Acido fosforico	0,1148	Acido fosforico	1,001
Acido fosforico inorganico	0,806	Acido fosforico inorganico	0,0715	Acido fosforico inorganico	0,7724	Acido fosforico inorganico	0,0300	Acido fosforico inorganico	1,466

La numerazione dei globuli in mm³ 1 di sangue può dare risultati diversi dipendenti non da una variazione nel numero assoluto, ma per una variazione nel numero relativo secondo la concentrazione del sangue quando il sangue ha attraversato certi organi, ecc. Non basta poi determinare il numero dei globuli per conoscere il valore del sangue, ma bisogna determinare il contenuto in emoglobina; è dalla quantità di emoglobina che dipende il potere respiratorio del sangue.

Furono proposti molti metodi per dosare l'emoglobina ma tutti sono più o meno difettosi. Le difficoltà stanno non tanto nei vari metodi proposti quanto nel fatto che i globuli essendo sospesi nel sangue non sempre sono egualmente distribuiti in esso come sarebbe di una sostanza sciolta. Dovendo analizzare il sangue di un animale il problema è meno difficile perchè si può prendere molto sangue, anche tutto se si vuole. Nel caso dell'uomo invece non possiamo fare le analisi che su piccole quantità specialmente se trattasi di ammalati. Non si può estrarre tale e quale la materia colorante in modo da poterla dosare; quando si estrae l'ossiemoglobina per averla in cristalli se ne perde sempre molta durante il processo di estrazione.

Bisogna dunque dosare l'ossiemoglobina o determinando la quantità di ferro (che trovasi nel sangue unicamente nell'emoglobina) e dalla quantità di questo dedurre quello della emoglobina, oppure tenere conto che la emoglobina è una sostanza colorante e quindi il suo potere colorante sarà proporzionale alla quantità di sostanza (metodi colorimetrici) oppure tener conto che l'emoglobina produce uno spettro d'assorbimento (metodi spettrofotometrici). Un metodo molto approssimativo è quello basato sul fatto che l'opacità del sangue è più o meno grande secondo la quantità di emoglobina (metodo coll'*ematoscopio* di Hénocque).

Sono dunque in fondo metodi chimici e metodi fisici. Occupiamoci brevemente dei primi.

Dosamento dell'emoglobina dalla quantità di ferro. — Le analisi dell'emoglobina hanno dimostrato ch'essa in media contiene 0,42 % di ferro, quindi dalla quantità di ferro si può dedurre la quantità di emoglobina (1).

Entro cassula di platino si pesano cm³ 100-120 di sangue (secondo alcuni bastano cm³ 25 e anche soltanto 10) si evaporano a secchezza ed il residuo si carbonizza con cautela. La massa carbonosa triturata si esaurisce con acido cloridrico diluito e freddo che scioglie le materie minerali eccetto il sesquiossido di ferro perchè si sa che quando il sesquiossido di ferro è stato scaldato al rosso diventa insolubile negli acidi diluiti e freddi. Si raccoglie tutto il carbone su un piccolo filtro lavato all'acido fluoridrico e privo affatto di ferro, si lava con acqua, si asciuga, poi entro cassula di platino si calcina sino a scomparsa completa del carbone. Si sciolgono le ceneri a caldo nell'acido solforico diluito con il suo volume d'acqua, si aggiungono alla soluzione cm³ 50 di acqua. Si ha così il ferro in forma di solfato ferrico che con un poco di zinco si riduce a solfato ferroso e questo si dosa volumetricamente con soluzione titolata di permanganato potassico. Il dosamento del ferro col permanganato si fa meglio e più esattamente in soluzione solforica che non in soluzione cloridrica (Fresenius). Essendo R la quantità di ferro trovata si avrà la quantità di emoglobina colla proporzione:

$$0,42 : 100 = R : x.$$

$$x = \frac{100 \times R}{0,42}.$$

Il che equivale a moltiplicare la quantità R di ferro trovato per 238 essendo:

$$\frac{100}{0,42} = 238.$$

Essendo piccola la percentuale del ferro nell'emoglobina, una piccola perdita nella quantità di ferro si fa sentire molto nella quantità dell'emoglobina. È un metodo esatto ma lungo e che va messo in pratica con grande cura e può servire come metodo di controllo.

Ha l'inconveniente che non può servire per piccola quantità di sangue, ma può però servire anche quando il sangue ossia l'emoglobina è alterata, il che non è degli altri metodi. Si tenga poi conto che nelle diverse analisi di ossiemoglobina si è trovato una quantità di ferro che oscilla da 0,33 a 0,48 %.

Pei due metodi chimici: di Gréhaut che dosa la emoglobina dalla quantità di ossigeno assorbita (2) e di Schutzemberger per riduzione dell'ossiemoglobina coll'idrosolfito (3) rimandiamo alle memorie originali; non sono però più esatti di quelli del dosamento del ferro.

Più generalmente usati sono i metodi colorimetrici o cromometrici fondati sul principio che due soluzioni di una materia colorante di concentrazioni differenti hanno la stessa intensità di colore quando gli spessori sotto i quali si esaminano sono in proporzione inversa delle concentrazioni. Se la concen-

(1) Analisi esatte e complete dell'ossiemoglobina umana non si conoscono (Si vegga *Emoglobina*, a pag. 255).
Si vegga ciò che abbiamo detto a pag. 236 riguardo al dosamento del ferro nelle ceneri, e riguardo la composizione dell'emoglobina a pag. 256.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. VII, p. 113.

(3) *Comptes Rendus*, t. LXXXVIII, p. 1210.

	100 cm³ di sangue di cane arterioso	venoso
Ossigeno	21 cm³	12 cm³
Anidride carbonica .	38 »	46 »
Azoto	2 »	2 »

L'ossigeno, come ammise il primo Liebig nel 1851, è in debole combinazione coll'ossiemoglobina e l'anidride carbonica si trova allo stato in gran parte di bicarbonato. Non sono dunque questi gas in istato di semplice soluzione come si ammetteva una volta.

Quando si sono estratti colla macchina pneumatica questi gas e che è stato assorbito completamente l'CO^2 colla potassa, l'analisi dimostra che insieme all'ossigeno e all'azoto, oltre l'argon, vi è una traccia d'un gas combustibile che deve essere H oppure CH^4 proveniente dal riassorbimento dei gas intestinali.

L'argomento dei gas del sangue ci condurrebbe allo studio della *respirazione*, ma con ciò usciremmo dai limiti che ci siamo imposti.

Il sangue come alimento e come medicamento. — Il sangue essendo ricco molto di materie azotate è senza dubbio un buon alimento. La composizione media del sangue di varî animali come risulta da 21 analisi raccolte da J. König, sarebbe la seguente:

	Acqua	Globuli	Albumina	Fibrina	Grasso	Sostanze estrattive	Sali
Minima	76,89	9,88	2,62	0,23	0,11	0,00	0,76
Massima	83,94	15,56	8,07	0,57	0,27	0,35	1.27
Media	80,82	11,69	6,01	0,42	0,18	0,03	0,85
Sangue di buoi grassi .	—	20,87			0,97		0,82

Già da lungo tempo è stato usato il sangue come medicamento; ed è noto che agli *anemici* è stato da molti medici raccomandato di bere il sangue ancora caldo. In alcune vecchie Farmacopee era inscritto il *sanguinis hircinus concretus*.

Si sono proposti recentemente varî preparati marziali a base di sangue, tra i quali l'*emolo* e l'*emogallolo* di Kobert.

Il sangue nelle malattie. — In un gran numero di malattie la composizione del sangue può variare; certe sostanze che come l'urea, il glucosio, ecc. in istato normale vi esistono in piccola quantità possono di molto aumentare in casi di malattia. La proporzione dei componenti normali può variare assai.

Innanzi tutto può variare molto il numero dei globuli rossi e dei globuli bianchi (1).

Così pure l'*acido urico;* questo aumenta moltissimo nel sangue dei gottosi al punto che, secondo Garrod, basta far coagulare il siero, filtrare, acidulare il liquido ed immergervi alcuni fili e dopo 24 ore si trova l'acido urico cristallizzato sui fili.

Il *glucosio* che allo stato normale è di circa 0,5-1 ‰ può arrivare nel diabete a 3-4 ‰. Nelle forme gravi di diabete il sangue può contenere dell'*acetone*, dell'*acido acetacetico*, dell'*acido β ossibutirrico* e quindi l'alcalinità è molto diminuita.

Ricerca e dosamento dell'urea e dell'ammoniaca. — L'*urea* che nel sangue normale è in piccolissima quantità (0,005 % al massimo) può di molto aumentare, come ad esempio nell'albuminuria, colèra, diabete, ecc.; le alterazioni dei reni che portano uno squilibrio nell'escrezione dell'urina possono far aumentare molto l'urea nel sangue (*uremia*), e una parte di questa può venire decomposta e produrre del carbonato di ammonio.

Nencki, Pawlow e Zaleski (1896) hanno dosato l'ammoniaca nel sangue ed organi di varî animali; per gr. 100 di sangue ne trovarono: mgr. 1,5 nel sangue arterioso, 2,1 della vena cava, ecc., in generale pochi milligrammi. Secondo Winterberg (1897) cm³ 100 di sangue normale contengono mgr. 1 di ammoniaca; nell'uremia ne ha trovato solamente 2 mgr.

Si può ricercare l'ammoniaca mettendo il sangue in un matraccio A (fig. 203) con tubulatura a tre fori per uno dei quali passa il tubo *a*, per un altro il tubo che comunica colla boccia di Woulfe B e un tubo Will e Warrentrapp C contenente del reattivo di Nessler; per l'altro foro passa un tubo che comunica col vaso disseccatore *b* pel quale passa una corrente di gas idrogeno puro. Chiuso il tubo *a* si riempie l'apparecchio con gas idrogeno, si mette a posto il tubo Will e Warrentrapp e pel tubo *a* si fa scolare direttamente dalla vena il sangue in cui si cerca l'ammoniaca. Chiusa *a* si continua a far passare una regolare corrente di idrogeno che sposta l'ammoniaca e la spinge nel tubo C; la boccia B serve a

(1) Si conoscono molte analisi di sangue in diversi casi di malattia riprodotte nei vecchi Trattati, ma sono incomplete e fatte con metodi poco esatti.

fermare la schiuma che può formarsi in A. Se l'ammoniaca non è in troppo piccola quantità si produce un precipitato brunastro e delle traccie solamente producono una colorazione giallo-rossastra.

Si può raccogliere l'ammoniaca in poca acqua acidulata con acido cloridrico posta in C poi alcalinizzare il liquido con soda e dosare l'ammoniaca colorimetricamente col reattivo di Nessler, come si fa per le acque potabili.

Nencki e Zalesky (1895) hanno adoperato un altro metodo di dosamento, quello di Schloesing modificato. Distillano il liquido a pressione ridotta in presenza del latte di calce (pel sangue adoperano l'acqua

Fig. 203. — Apparecchio per la ricerca dell'ammoniaca nel sangue.

di calce) e raccolgono l'ammoniaca nell'acido solforico decimonormale. La temperatura non deve superare 35°. In 100 gr. di sangue arterioso trovarono gr. 0,002 di ammoniaca e nel venoso 0,0025 a 0,003; la vena porta contiene 3-4 volte più ammoniaca che non le altre vene.

Per ricercare l'urea si aggiunge al sangue 4-5 vol. di alcol concentrato e poche goccie di acido acetico, si agita bene, si fa bollire, poi si filtra e si spreme il coagulo che deve di nuovo essere triturato con alcol e spremuto di nuovo. Riuniti i liquidi alcolici, si distillano a b. m., meglio diminuendo la pressione, ed il residuo acquoso si evapora a secco nel vuoto, poi si riprende con alcol assoluto e poco etere. Il filtrato alcolico-etereo viene evaporato, il residuo ripreso con acqua e la soluzione precipitata con nitrato mercurico. Il precipitato fioccoso giallognolo che contiene nitrato di urea ed altre sostanze, viene sospeso in acqua e decomposto con acido solfidrico; il liquido filtrato incoloro contiene l'urea che potrà riconoscersi alle reazioni proprie e dosarsi coll'ipobromito od altro metodo.

Si può applicare anche in questo caso, dopo distillati i liquidi alcolici, il metodo di Mörner e Sjöquist che sarà descritto in *Urina*.

Riconoscimento delle macchie di sangue in ricerche chimico-legali.

È facile immaginare quale e quanta importanza abbia il sapere riconoscere delle macchie sanguigne anche quando sono piccolissime. Lo stabilire se una data macchia somigliante a macchia di sangue è veramente di sangue o no, può servire in certi casi a stabilire o meno l'esistenza del delitto. È una prova per la quale spesso è richiesta l'abilità del chimico. Se è relativamente facile riconoscere le macchie quando sono fresche, o su tela bianca, ecc., riesce invece assai difficile quando le macchie sono vecchie, troppo piccole o sopra abiti o tessuti colorati, o su oggetti di ferro irruginito o mescolate con terra, ecc.

Vi sono delle macchie rosse dovute a materie coloranti che non sono quelle del sangue colle quali alle volte possono confondersi.

La determinazione della natura delle macchie può farsi con *osservazioni microscopiche* e con *ricerche chimiche, microchimiche e spettroscopiche*.

L'osservazione microscopica può essere molto utile specialmente se si hanno da esaminare macchie fresche; in questo caso si possono osservare i globuli, dalla forma e dal diametro dei quali si può anche giudicare, sino ad un certo punto, se trattasi di sangue umano o no.

In 1 mm^3 di sangue sono contenuti alcuni milioni di globuli:

	In media
Uomo adulto	5,500,000
Donna adulta	4.500,000

Le dimensioni medie dei globuli sono le seguenti, in varie specie di animali:

Uomo	mm.	0,0075
Cane	»	0,0073
Coniglio	»	0,0069
Gatto	»	0,0065
Cavallo e bue	»	0,0056
Montone	»	0,005
Capra	»	0,0046

Dimensioni medie dei globuli rossi in varie specie animali (secondo Tourdes):

Uomo	mm.	0,0074-0,0080 (1)
Cane	»	0,0066-0,0074
Coniglio	»	0,0060-0,0070
Gatto	»	0,0053-0,0060
Cavallo	»	0,005
Bue	»	0,0056-0,0060
Montone	»	0,0047-0,0050
Suino	»	0,0060-0,0065
Capra	»	0,0040-0,0046

(1) Cioè 7,4-8 μ. Il segno μ vuol dire micromillimetro, cioè millesimo di millimetro; ad esempio 12 μ sarebbero mm. 0,012.

ante. La
ile per
atteri-
zione
me

l
ni
ch
sosp
il li
ricon
brom

Si p
lati i l
quist ch

(1) Cioe
sarebbero n

Fig. 205.

Fig. 206.

Figg. 205 e 206. — Cristalli di emina o del Teichmann.

stalli di emina e vi sono sostanze che impediscano la formazione di questi, allora è bene tentare il saggio colle modificazioni seguenti:

a) *Reazione del tunstato di sodio ed acido acetico poi soluzione alcolica di ammoniaca* (Fr. Selmi). — Sonnenschein propose di precipitare la materia colorante del sangue dalla sua soluzione ottenuta facendo macerare le macchie nell'acqua, con tunstato di sodio ed acido acetico, lavare il precipitato e farlo digerire con ammoniaca; si avrà colorazione rosso-verdiccia.

Fr. Selmi modifica utilmente questo saggio nel modo seguente: « Avendo osservato che operando col tunstato di sodio e l'acido acetico, sebbene precipitino le materie eterogenee colla materia colorante del sangue, nondimeno le prime si possono separare lavando replicatamente il precipitato fino a che il lavacro riesca incoloro affatto, mi nacque il pensiero di provare se colla parte rimasta indisciolta e contenente la materia colorante del sangue si arrivasse o no ad ottenere i cristalli di emina.

« A tale effetto presi il feltro lavato accuratamente, scolato del tutto, e l'introdussi in una campanella insieme col precipitato aderente, indi vi aggiunsi dell'alcol ammoniacale preparato con vol. 8 di alcol assoluto e vol. 1 di ammoniaca concentrata. Lasciai in digestione per qualche ora; il liquido si colorò lievemente; lo versai fuori della campanella, lo posi ad evaporare a blanda temperatura, e quando fu ridotto a poche goccie, le concentrai una per volta su lastrina di vetro, scaldata nell'apparecchio da me descritto alcuni anni fa, ed aggiunsi al residuo secco una goccia di acido acetico e una goccia di soluzione di cloruro di sodio nel detto acido, operando in appresso come si fa pei cristalli d'emina. Questa prova riuscì benissimo come se avessi proceduto con una soluzione nell'acqua di materia colorante del sangue.

« Replicata più volte, l'esperienza corrispose in modo costante, ond'io credo di potere annunciare il processo, il quale, se non in tutti, almeno nella massima parte dei casi in cui si hanno macchie di sangue su stoffe colorate, deve riuscire di aiuto al tossicologo ».

b) *Macerazione con ammoniaca, poi soluzione acetica di fosfato di calcio.* — Si fa macerare la macchia con ammoniaca diluita e nel liquido ammoniacale si versa una soluzione acetica di fosfato di calcio. Si avrà un precipitato di fosfato di calcio che trascina seco la materia colorante.

c) *Saggio coll'acetato di zinco e tannino.* — Si aggiunge al liquido, che contiene solo una traccia di sangue, un poco di acetato di zinco, poi del tannino; il precipitato trascina la materia colorante; lo si raccoglie, si secca, si tratta con alcol acidulato con acido acetico che scioglie l'ematina. Si filtra, si evapora e nel residuo si fa il saggio dell'emina.

2) *Ricerca dell'ossiemoglobina e dell'ematina. Esame spettroscopico.* — L'emoglobina, secondo alcuni, si può riconoscere per la forma dei cristalli, ma però col sangue disseccato pare che non si possano ottenere questi cristalli. Il miglior modo di ottenere i cristalli di emoglobina consiste nell'aggiungere al sangue fresco alcune gocce di una soluzione di glicocolato sodico o di bile, poi esaminare al microscopio; i cristalli si formano agli orli della macchia.

Per ricercare l'ossiemoglobina si comincia col far macerare il tessuto colla macchia nell'acqua. Avuta la soluzione si fanno i saggi seguenti:

a) I migliori risultati per la ricerca dell'emoglobina si hanno collo spettroscopio. Il liquido rossastro è introdotto in un vaso a faccie parallele, denominato *ematinometro* poi si pone il vaso alla distanza di un centimetro dalla fessura dello spettroscopio. Se la soluzione è troppo concentrata si nota un grande assorbimento di luce in tutto lo spettro, eccetto la parte rossa; diluendo però con acqua l'oscurimento diminuisce e ritorna lo spettro completo, ma restano due large bande o strie oscure tra D e E nel giallo e nel verde dello spettro. Queste sono le due bande o strie di assorbimento dell'emoglobina; quella in D è più oscura e meglio limitata, quella in E è più larga, ma più diffusa. Una grande diluzione fa scomparire queste bande, ma scompare prima la E.

Questo metodo di riconoscimento spettroscopico devesi specialmente alle ricerche di Hoppe-Seyler.

Secondo Hoppe-Seyler una soluzione contenente $^{1}/_{10.000}$ di emoglobina, esaminata per uno spessore di un centimetro, fornisce ancora le due bande ben visibili. Tutto ciò però solamente con sangue fresco. Se alla soluzione precedente aggiungiamo alcune gocce di un agente riduttore, quale solfuro di ammonio, tartrato stannoso od una miscela di ammoniaca, solfato ferroso, acido tartarico, oppure facciamo gorgogliare nella soluzione sanguigna dell'idrogeno solforato o gas carbonico, le due bande scompaiono per dar luogo ad una sola banda nera, larga, che si trova appunto nel posto intermedio delle due precedenti, e che ha i bordi più diffusi; questa banda d'assorbimento si chiama *banda di Stokes* (1). Il piccolo spettroscopio di Browning a visione diretta può servire benissimo.

La figura 207 rappresenta: 1) lo spettro dell'ossiemoglobina e specialmente le due bande tra D ed E e 2) lo spettro dell'emoglobina od ossiemoglobina ridotta, cioè l'unica banda, un poco in fuori di D e un poco in dentro di E.

Si noterà che molte materie coloranti rosse o violacee producono dei cambiamenti notevoli nello spettro, ma non dànno mai le due bande nere nella posizione indicata pel sangue; così succede col vino rosso, coi colori di anilina (V. Tavola spettroscopica colorata data a pag. 258), coll'acetato, col meconato e col solfocianato ferrico, col mirtillo, col legno del Brasile, ecc. La cocciniglia ammoniacale dà origine a due bande, che apparentemente si possono confondere con quelle del sangue, ma non hanno la stessa posizione, e di più se si tratta il liquido con solfuro d'ammonio, scompaiono le due bande, ma non si produce l'unica banda di Stokes.

Secondo Reichardt l'indaco scaldato con potassa fornirebbe un liquido rosso, il quale avrebbe la reazione spettrale del sangue. Però Vogel ha dimostrato, che non si possono confondere queste reazioni, perchè fatte nelle stesse condizioni sono essenzialmente differenti. Di più egli dimostrò, che l'indaco in un liquido contenente del sangue non impedisce le reazioni di quest'ultimo. Scaldando il carminio d'indaco con carbonato sodico non si osserva, anche a freddo, che la banda dell'indaco tra $C\frac{1}{4}D$ e $D\frac{1}{2}E$, banda, che scompare col solfuro ammonico. Piccole quantità di sangue scaldate con carbonato sodico non mostrano che il debole spettro dell'ematina alcalina, ma aggiungendo solfuro ammonico si manifesta la banda $D\frac{1}{2}E$. Quest'esame microscopico importante per il sangue nelle condizioni normali non è sempre applicabile alle macchie sanguigne, specialmente quando queste sono piccole. Quando però si hanno piccolissime quantità di sangue è bene introdurre la soluzione in un tubo di vetro stretto e lungo in modo da osservare il liquido sotto un grande spessore.

Una grave obbiezione a questo metodo si è che le macchie di sangue lasciate all'aria per qualche tempo non dànno più nettamente le due bande; anzi Gorup-Besanez afferma che le macchie dopo due o tre settimane solamente non forniscono sempre un liquido che dia nettamente le due bande. È da notarsi però che se la disseccazione si è fatta lentamente, allora si osservano anche dopo alcuni anni.

Quando le macchie sono molto vecchie la emoglobina può aversi trasformata in *metemoglobina* ed allora la soluzione invece di un bel colore rosso o roseo ha colore verdastro; in questo caso si vedono ancora due bande o righe tra D ed E come nell'ossiemoglobina, ma meno scure e per di più a sinistra si scorge verso il rosso e vicino alla linea C un'altra banda come si vede nella figura 208.

L'esame spettroscopico quando è possibile dovrà essere fatto, ma ad ogni modo bisognerà farlo precedere, nel caso delle ricerche chimico-legali, dal saggio dei cristalli d'emina. Quando si sia tentato senza frutto la ricerca dell'emoglobina, si deve ricercare collo spettroscopio l'ematina; perciò si tratta la soluzione ammoniacale della macchia, in piccolissimo cilindro smerigliato, con acido acetico cristallizzabile, fino a reazione acida, si aggiunge un egual volume di etere e si agita. Si separa la soluzione eterea che è di un bruno rosso caratteristico, si versa in un ematinometro o in altro vaso a facce parallele, e si esamina allo spettroscopio.

Se la diluizione non é troppo grande si osservano le due bande caratteristiche dell'ematina in soluzione acida, cioè una oscurissima nel rosso e l'altra meno oscura nel verde. Secondo Caseneuve è più conve-

(1) G. G. Stokes, illustre fisico inglese.

niente esaurire la macchia con acqua ammoniacale, trattare il liquido coll'idrosolfito di sodio, ed esaminare allo spettroscopio. Si hanno allora due nuove bande, la più notevole è fra il 108° e 115° della scala e la meno oscura tra 121° e 128°. Quella dell'ematina si trova fra 90° e 100° e scompare intieramente coll'idrosolfito.

Per ciò che riguarda lo spettro dell'ossiemoglobina, dell'ematina, ecc. si vegga la Tavola spettroscopica colorata data a pag. 258. L'uso di un buon *microspettroscopio* sarà utile per esaminare piccole quantità di liquido.

b) Un poco del liquido rossastro fatto bollire si coagula e dà un coagulo bruno che contiene del ferro (ematina). Si può cercare il ferro collo scaldare il liquido con un poco di acqua di cloro concentrata, scacciare il cloro, raffreddare e trattare con solfocianato, si avrà colorazione rossa. Oppure se ne incenerisce un poco e si cerca il ferro.

La emoglobina resiste tanto alla putrefazione quanto all'azione del succo pancreatico (1).

3) *Saggio o reazione colla tintura di guaiaco*. — Questo saggio è basato sul fatto, che mettendo in contatto della tintura alcolica di guaiaco e del biossido di idrogeno con sangue si sviluppa un bel colore azzurro o azzurro verdastro (Schönbein). La tintura di guaiaco si prepara con alcol a 83 % e resina di guaiaco fresca, nella proporzione del 3 %. Ciò fatto, si aggiunge dell'acqua ossigenata a dell'etere puro, si ottiene così dell'etere ozonizzato che si conserva in vasi. Per far l'esperienza si lava la macchia di sangue, si fa cadere il liquido in una cassula, e vi si versano alcune gocce di tintura di guaiaco recentemente preparata ed un poco di etere ozonizzato. Se vi ha sangue, si manifesta la colorazione azzurra od azzurro-verdastra.

Nel caso che le macchie siano su tessuti molto colorati ed invisibili, Taylor propone di operare come segue: si umetta la parte sospetta della stoffa con acqua distillata, poi con alcuni fogli di carta bianca sugante si preme sulla parte bagnata. Se vi hanno macchie sanguigne, si osservano sulla carta delle macchie rossastre ed anche brune quando il sangue è vecchio. Le macchie prodotte sulla carta, se sono di sangue, non si colorano colla sola tintura di guaiaco, ma si colorano in azzurro quando si aggiungono alcune gocce d'etere ozonizzato.

La reazione riesce bene agitando la trementina ozonizzata all'aria con egual volume di tintura di guaiaco, poi aggiungendo il liquido sospetto; se vi ha sangue, il liquido si colora in azzurro intenso (Van Deen). Reazione che si osserva bene anche colle macchie sul ferro; basta staccarne un poco, agitare con acqua, poi trementina e guaiaco.

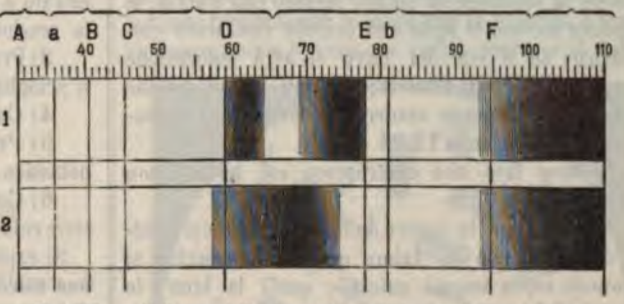


Fig. 207. — 1) Spettro dell'ossiemoglobina; 2) Spettro dell'emoglobina.

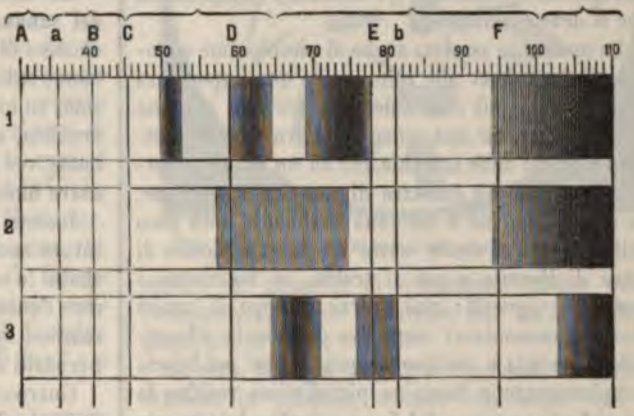


Fig. 208. - 1) Spettro dell'ossi- e metaemoglobina; 2) Spettro dell'ematina trattata con cianuro di potassio; 3) Spettro dell'ematina col cianuro di potassio poi col solfuro di ammonio.

Fleury (1879) crede utile di applicare la reazione di Van Deen per le macchie deboli o su cotone tinti in azzurro, e per quelle sugli strumenti di ferro. Il modo operativo è quasi come quello di Taylor.

Secondo le esperienze di Fr. Selmi la reazione di Van Deen non avrebbe molto valore, perchè molti sali, e specialmente i sali alcalini, dànno la stessa reazione e per di più altre sostanze la impediscono.

4) *Ricerca delle materie albuminoidi in generale, dell'azoto e del ferro*. — Una traccia di sostanza solida, o del residuo ottenuto per evaporazione della soluzione, calcinata in tubo da saggio manda odore di sostanze cornee bruciate e sviluppa ammoniaca. Il residuo completamente bruciato, poi sciolto in una goccia di acido cloridrico a caldo, diluito il liquido con poca acqua e saggiato con ferrocianuro o solfocianato potassico darà le reazioni del ferro.

(1) **Hoppe-Seyler**, *Jahresber.*, 1877, pag. 994.

La presenza dell'azoto sarà manifesta se avremo osservato la produzione di ammoniaca. Però anche in caso negativo, è da farsi il saggio seguente: si prende una traccia della sostanza sospetta, si mescola con un pezzettino di potassio e si scalda: si avrà reazione viva con incarbonimento della sostanza ed alle volte produzione di fiamma. Lasciato raffreddare si tratta il prodotto con acqua, si filtra, si alcalinizza bene con potassa, poi si aggiungono poche goccie di soluzione di solfato ferroso con traccia di cloruro ferrico, si agita e si acidula con acido cloridrico; se vi era del ferro si avrà colorazione azzurra di bleu di Prussia; alle volte la colorazione azzurra col deposito azzurro sul fondo della capsulina apparisce dopo 12-24 ore.

Si deve fare una controprova col tessuto non macchiato.

È chiaro che la ricerca delle materie albuminoidi e dell'azoto non ha valore quando le macchie si trovano sopra tessuti animali, quali la lana, le penne, ecc., oppure quando si è riconosciuto che una materia albuminoide si è mescolata colla macchia che si deve esaminare.

La mancanza assoluta anche di piccolissime quantità di ferro può alle volte avere una importanza grandissima; può essere decisiva per dire che non esiste sangue. Su una scure od altro oggetto possono trovarsi delle macchie che ad un esame superficiale possono far dubitare di macchie sanguigne. Se queste macchie si staccano facilmente e un poco della polvere si mette entro un tubetto piccolo di vetro di Boemia e poi si scalda, si noteranno i fenomeni seguenti: può aversi sviluppo di vapori alcalini (ammoniaca) con odore di materia albuminoide bruciata e residuo rigonfiato che poi brucia completamente e lascia un piccolissimo residuo da cui si ha la reazione del ferro sciogliendolo in una gocciolina di acido cloridrico concentrato, poi diluendo un poco e aggiungendo ferrocianuro o solfocianato potassico, si avrà colorazione azzurra o rossa. Allora potrà esservi dubbio che la macchia sia sanguigna. Ma può anche essere che la sostanza scaldata come fu detto nel tubetto, non sviluppi ammoniaca anzi dia fumi acidi, con odore di legno bruciato, produca delle scintille di carbone che brucia senza rigonfiare molto, e che il residuo non dia reazione del ferro; allora si può escludere che la sostanza sospetta provenga da sangue.

5) *Ricerca delle materie albuminoidi solubili e delle materie albuminoidi insolubili* (*fibrina*). — Per questa ricerca si portano le macchie raschiate, quando sono su ferro, legno, ecc., oppure insieme al tessuto, se sopra vestimenta, in un vetro d'orologio, e si bagnano con acqua. Le macchie di sangue si sciolgono, l'acqua si colora in rossastro. La soluzione fornisce le reazioni seguenti:

1) Per ebollizione coagulano le materie albuminoidi. Il coagulo si scioglie nella potassa bollente, e la soluzione, se è concentrata, sembra verdastra per trasparenza e rossastra per riflessione, cioè è dicroica come le soluzioni alcaline di ematina. Si potrà provare anche il reattivo di Millon, che colora in rosso i fiocchi di materia albuminoide.

2) L'acqua di cloro la colora prima in verdastro, poi la scolora dando dei fiocchi bianchi, ed il liquido filtrato e concentrato dà col solfocianato potassico la reazione del ferro.

3) Precipita coll'acido nitrico e l'intorbidamento si scioglie in eccesso di reattivo.

4) Coagula col tannino.

5) Precipita coll'acido acetico e ferrocianuro potassico.

6) Coll'ammoniaca non si altera, mentre le materie coloranti rosse vegetali inverdiscono.

Si capisce che per fare queste reazioni non basta una macchia piccolissima.

Macchie che hanno subito l'azione del calore, e del sangue putrefatto. — Può accadere al perito chimico di esaminare delle macchie su oggetti che hanno subito l'azione di una temperatura molto elevata, su un pezzo di legno di cui una parte sia stata bruciata, oppure su cuoio capelluto in parte combusto, ecc. È questo un caso in cui il chimico deve usare molta prudenza ed abilità.

Innanzi tutto qui è da osservare che una temperatura anche non molto elevata se non distrugge affatto le materie albuminoidi del sangue può alterare l'emoglobina in modo che non dà più nè le reazioni spettroscopiche, nè chimiche, e nemmeno i cristalli di emina.

Guareschi, in occasione di una perizia, eseguita insieme al Dott. Sabbatani, ha osservato che una goccia di sangue scaldata rapidamente in stufa o a bagno d'olio sino a 150°-155° può dare ancora i cristalli di emina, ma dopo riscaldamento sino a circa 165° non si riesce più ad avere i cristalli di emina. E se per temperature inferiori a 155° si hanno ancora i cristalli di emina questi non sono mai nè così abbondanti nè così netti nè così belli come quando il sangue non ha subito l'azione del calore; generalmente i cristalli hanno una forma allungata ma a contorni tondeggianti che ricordano i cristalli avuti dal Selmi in altre condizioni e rappresentati dalla figura 188, pag. 710 del vol. V dell'*Enciclopedia di Chimica*.

I cristalli di emina si possono ottenere, talora anche molto belli, dal sangue putrefatto e anche se putrefatto da lungo tempo (Guareschi); quasi sempre però hanno forma ovoide come quelli dal sangue molto vecchio. Wesel invece e vari autori affermano che i cristalli di emina non si ottengono con sangue putrefatto.

si riesce a disciogliere la materia organica. Pare che l'ematina formi un composto insolubile coll'ossido di ferro. Spesso, anche per l'azione della potassa, non si riesce ad ottenere la nota soluzione dicroica; e se la potassa agisce è solo dopo prolungato contatto.

Alcuni autori consigliano di far bollire la macchia staccata o raschiata, con una soluzione diluita di soda e poi filtrare; mentre l'ossido di ferro resterà sul filtro, la soluzione concentrata a 40° sarà dicroica, precipiterà coll'acido nitrico e fornirà lo spettro dell'ematina alcalina.

In pratica però s'incontrano più difficoltà di quanto non si crede, e quando si ha un oggetto di ferro macchiato di sangue e susseguentemente irrugginito in modo che la ruggine si compenetri bene colla macchia sanguigna, allora, anche per l'azione della potassa o soda, non si riesce ad ottenere nè il liquido dicroico nè lo spettro dell'ematina. In questi casi si è nell'impossibilità di dichiarare con sicurezza se vi è sangue o no. Esperienze ad confronto in questo caso sono assai utili. Nuove ricerche sarebbero interessanti su questa questione.

Lo sviluppo di ammoniaca per l'azione della potassa a caldo, od anche per l'azione del calore non è in questo caso un carattere sufficiente per dimostrare che vi ha, insieme alla ruggine, una materia azotata, perchè anche le macchie di sola ruggine, sviluppano dell'ammoniaca (Vauquelin).

Per dimostrare la presenza di materia organica azotata, intimamente commista alla ruggine, può servire ed è assai sensibile la nota reazione seguente di Rose per gli albuminoidi. Si scalda un poco di ruggine raschiata, con un pezzetto di potassio o di sodio; il residuo si tratta con acqua, poi si filtra e si tratta il liquido con potassa, soluzione di sale ferroso-ferrico e poi acido cloridrico. Se si ha formazione di azzurro di Prussia è indizio della presenza d'un composto azotato. La ruggine sola non dà questa reazione.

Danneberg (1) ha indicato un modo di ottenere dalla ruggine sanguigna dei cristalli speciali che egli chiama *cristalli di emidina* (2).

Macchie di succhi vegetali e di acidi organici. — I caratteri che abbiamo visti per le macchie sanguigne sono sufficienti per distinguerle dalle macchie prodotte da materie coloranti vegetali o da acidi organici.

Sangue dei mestrui. — Si è fatta alle volte ai periti chimici la domanda, se la macchia riconosciuta di sangue proveniva o no da mestrui. Si noterà che il sangue dei mestrui coagula un po' più lentamente che non il sangue normale, ma questo carattere non può valere per distinguere le macchie. Anche il riconoscimento o no della fibrina non vale per risolvere questa questione.

L'osservazione microscopica, secondo Robin, può dare dei buoni risultati.

Macchie lavate. — Se le macchie di sangue sono state ben lavate con acqua fredda è assai difficile caratterizzarle. La loro tinta è molto pallida.

Il mezzo migliore, in questi casi, è di procurare d'ottenere i cristalli d'emina previa aggiunta di un poco di cloruro sodico. Si tenterà anche la reazione dell'ematina collo spettroscopio, macerando la macchia in un poco di potassa. Si tenterà inoltre la ricerca del ferro.

Gorup-Besanez ha fatto notare che se la macchia è stata lavata a caldo, allora le materie albuminoidi possono essersi coagulate e fissate sul tessuto; ed allora con potassa caustica si sciolgono e la soluzione sarà dicroica e precipita col tannino.

In questo caso però è bene avvertire che la prima reazione da tentarsi è quella dei cristalli d'emina.

Si cercherà col microscopio la fibrina sui fili del tessuto. Coll'acido solforico diluito si può asportare, disorganizzandolo e disciogliendolo, il tessuto stesso, e rimane la fibrina (3).

Macchie sui tessuti colorati, legno, ecc. — Si è già detto delle difficoltà di ottenere i cristalli di emina su tessuti colorati; per questa questione rimandiamo alle ricerche di Selmi e di altri, ricordate nel *Compl. e Suppl. dell'Enciclop. di Chim.*, vol. II, pag. 574.

Quando la macchia si trova sul legno si procede come negli altri casi, avvertendo di staccare un sottile pezzo di legno insieme alla macchia. Quando poi la macchia trovasi su pietre o su terra, bisogna raschiare la superficie e macerare il prodotto con acqua distillata. Difficoltà non lievi si hanno alle volte quando la macchia da lungo tempo è imbevuta nei mattoni, avendo tendenza, la materia colorante, a formare un composto insolubile coll'ossido di ferro.

Natura del sangue delle macchie, cioè se sangue umano o di altri animali. — Alcune volte si fa la domanda al chimico se il sangue trovato è umano o di animale. Barruel tentò di risolvere questa questione basandosi sull'odore speciale che si sviluppa per l'azione dell'acido solforico sul sangue di diversi animali, ma evidentemente non si può render manifesto l'odore se non con una quantità relativamente notevole di sangue, e per di più nessun chimico vorrebbe di certo risolvere questa capitale questione basandosi sopra un criterio così spesso fallace, come quello dell'odore.

(1) *Annali di Chimica e di Farmacologia*, 1892, XV, pagina 363 e *Chemische Zeitung*, X, N. 30, pag. 417.

(2) In alcune esperienze che io ho fatto con ruggine appositamente sanguigna non ho potuto confermare la formazione di questi cristalli.

(3) Piria, in Gerhardt e Chancel, *Trattato di Analisi chimica*, trad. di Gibertini, pag. 903.

Taddei e poi Cassanti tentarono altri metodi, i quali però, se forse possono valere quando si abbia a disposizione una quantità relativamente notevole di sangue, non valgono certamente per delle sole macchie.

Quando è possibile di osservare bene i globuli e di misurarne il loro diametro, si potrà allora, con una qualche probabilità, decidere se il sangue è umano o no. Ma la macchia deve essere non troppo vecchia e ben conservata.

Secondo C. Schmidt, il diametro dei globuli del sangue umano secco è di millim. 0,004, e la differenza tra il diametro dei globuli secchi e quelli non secchi è notevole tanto che il metodo microscopico sarebbe sufficiente per risolvere la questione.

Nella maggioranza dei casi di perizie chimico-legali è impossibile rispondere con coscienza a questa questione, ed il perito chimico deve limitarsi a dichiarare se la macchia sospetta è di sangue o no.

È poi impossibile rispondere alla domanda che si fa pure qualche volta al perito chimico, se il sangue trovato era d'animale vivente o morto.

Linfa e Chilo.

Linfa. — La linfa è un liquido che somiglia moltissimo al plasma sanguigno ed è considerato anzi generalmente come proveniente dal trasudamento del plasma sanguigno. Pare però che anche le cellule dei capillari linfatici abbiano un ufficio secernente e che la formazione della linfa non sia dovuta ad una semplice filtrazione. Osservata al microscopio dimostra di contenere dei corpuscoli di grasso, dei globuli bianchi ed alcuni globuli rossi.

È un liquido albuminoso e salato, giallognolo con reazione alcalina, del peso specifico 1,012-1,022. Quasi sempre opalescente, alle volte limpido o anche lattiginoso. Ha reazione alcalina, ma meno di quella del sangue. Uscita dai vasi la linfa coagula dopo 3-20 minuti e come il sangue dà della fibrina (0,4-0,8 $^0/_{00}$). Il siero della linfa che rimane dopo coagulata la fibrina contiene della sieroalbumina, della sieroglobulina, della lecitina, colesterina, grassi, materie estrattive, sali e gas.

La linfa assomiglia molto al plasma; è molto simile cioè al sangue senza globuli rossi. Infatti:

In 1000 p. in peso si trovò:

Acqua	987,7
Residuo solido	12,3
Fibrina, Globulina, Siero-albumina	2,6
Grassi, colesterina e lecitina	0,03
Materie estrattive	1,28
Sali	8,38

Questa linfa conteneva gr. 0,16 $^0/_0$ di NH^3.

I componenti minerali erano i seguenti:

Solubili.

NaCl	6,15
Na^2O	0,57
K^2O	0,49
CO^2	0,63
$SO^3 + P^2O^5$, ecc.	0,22

Insolubili.

CaO	0,13
MgO	0,01
Fe^2O^3	0,006
P^2O^5	0,11
CO^2	0,015
$MgCO^3$ e perdite	0,02

Si conoscono molte altre analisi della linfa cui corrisponde una maggiore proporzione di residuo solido, ma che noi crediamo inutile, per l'Opera nostra, di riprodurre. Voglio però ricordare ciò che riguarda l'*urea*, trovata nella linfa da Würtz (1)

(1) *Comptes Rendus*, 1859, t. XLIX, pag. 52.

Würtz Adolfo, nato nel 1817 in Strassburg e morto nel 1884 in Parigi; prima farmacista, poi allievo di Liebig e di Dumas e professore di Chimica nelle Facoltà di Scienze e di Medicina di Parigi; non solo è conosciuto quale grande chimico per le sue ricerche in Chimica teorica inorganica ed organica principalmente, per la scoperta dell'idruro di rame (1844), delle amine (1848), dell'ossicloruro di fosforo (1847), dei radicali alcolici misti (1855), del l'alcol butilico di fermentazione delle uree composte, degli eteri cianici e cianurici, dei glicoli (1856), delle basi ossietileniche, ecc., e per le sue numerosissime ricerche sulla colina, sullo aldolo, sull'acetale (con Frapolli), sull'acido lattico, sulla sintesi degli acidi aromatici e dei fenoli, sulla glicerina, sulla costituzione degli acidi del fosforo, ecc., ma anche per importanti ricerche di Chimica biologica. Studiò la trasformazione della fibrina in acido butirrico, diede un metodo di preparazione dell'albumina pura, fece la sintesi della colina, che distinse dalla nevrina, trovò l'urea nel chilo e nella linfa e ne determinò la quantità di confronto nel sangue.

Scrisse un *Trattato elementare di Chimica medica* in 2 volumi e un *Trattato di Chimica biologica;* quest'ultimo ricco di idee proprie dell'autore, tra le quali quelle sulla formazione sintetica delle sostanze organiche nelle piante per mezzo dell'aldeide formica dall'anidride carbonica.

Oltre al *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, debbonsi al Würtz le Opere seguenti: *Études sur la insalubrité des résidus provenant des distilleries; Histoire des doctrines chimiques* (1868); *Leçons de Chimie élémentaire; Sur quelque point de Philosophie chimique* (1864); *La théorie des atomes dans la conception générale du monde; La théorie atomique;*

in proporzione eguale a quella contenuta nel sangue. 1000 p. di linfa, di chilo e di sangue contengono le quantità seguenti di urea:

Animali	Alimento	Sangue	Chilo	Linfa
Cane	Carne	0,09	—	0,16
Cane	Carne	—	0,18	—
Vacca. . . .	Trifoglio	0,19	0,19	0,19
Toro	Trifoglio e colza	—	0,19	0,21
Bue	Foraggio ordin.	0,25	0,28	—
Cavallo . . .	Foraggio ordin.	—	—	0,12

I gas della linfa constano quasi totalmente di CO^2 con pochissimo N e O. cm^3 100 di linfa dànno cm^3 31-45 di gas.

Chilo. — I vasi linfatici dell'intestino allo stato di digiuno contengono un liquido identico alla linfa degli altri vasi linfatici, ma appena incominciata la digestione essi si riempiono di un liquido lattiginoso pei grassi assorbiti; è questa si può dire una varietà di linfa a cui fu dato il nome di *chilo*.

Il chilo è un liquido lattiginoso, biancastro, che come la linfa estratta dai vasi coagula spontaneamente dando un coagulo molle. È ricco di globuli bianchi; nel canale toracico è meno ricco di globuli e di grasso perchè si mescola colla linfa vera. Il chilo è ricco di materia grassa che vi esiste in istato di finissima emulsione, al punto che può passare per i capillari più fini senza ostruirli. Il grasso consta di gliceridi neutri insieme a piccole quantità di saponi.

Il chilo del cane, secondo Ch. Schmidt, contiene in parti 1000:

Acqua.		916,65
Materie solide		83,35
Fibrina	2,12	
Albumina	35,16	
Corpi grassi	33,02	
Materie estrattive . .	4,03	
Sali	8,39	

La quantità di grasso può oscillare entro limiti molto larghi, da quasi 0 a 36 $^0/_0$ (1).

Anche il chilo contiene lecitina, colesterina, urea, ecc.

Sierosità. Trasudati. Essudati.

Come appendice faremo cenno di alcuni liquidi normali o patologici che hanno con il sangue e la linfa qualche relazione di composizione, e che si dicono *sierosità*, *trasudati*, *essudati*. Alcuni di questi liquidi quali l'amnios, la sinovia, il liquido cerebrospinale, ecc. si trovano nell'organismo in istato normale, altri si trovano solamente in casi di malattie.

Le sierosità si considerano ancora da molti come prodotti di semplice filtrazione, di trasudazione del plasma sanguigno attraverso le membrane sierose, quali il peritoneo, il pericardio, la pleura, ecc., ma altri, e giustamente, ammettono che nella formazione di questi liquidi abbia influenza l'attività propria della membrana attraverso cui passa la sierosità quando si produce; vi sono delle sostanze con proprietà diverse da quelle che esistono nel plasma sanguigno.

Le sierosità patologiche si denominano generalmente *trasudati* ed *essudati*. Si dicono *trasudati* quando risultano semplicemente da disordini circolatori e si considerano come liquidi di pura filtrazione, poco diversi dallo siero sanguigno o dalla linfa, come ad esempio il liquido dell'ascite nella cirrosi del fegato. Gli *essudati* invece sono prodotti dalle superfici filtranti che sono la sede di un processo patologico, quasi sempre infiammatorio, come ad esempio i versamenti pleuritici o peritoneali. Gli essudati si coagulano spontaneamente perchè contengono dei leucociti che forniscono il fermento della coagulazione, mentre i trasudati non coagulano, ma però dànno un coagulo, più o meno prontamente, quando vi si aggiunge una soluzione di fibrina-fermento o un poco di siero sanguigno.

Le sierosità in generale sono liquidi giallognoli o quasi incolori, un poco fluorescenti, un poco ed alle volte molto viscosi, con reazione più o meno alcalina. Quasi sempre contengono dei globuli bianchi. Le materie albuminoidi che contengono sono generalmente: sieroalbumina, sieroglobulina, fibrinogeno e mucina e sue varietà. Fra le cosidette materie estrattive si nota l'urea, l'acido urico, la creatina, la leucina, tirosina, colesterina, lecitina, un poco di grassi e 6-10 $^0/_{00}$ di sali minerali affatto simili a quelli del siero sanguigno.

Sierosità normali. - *Sinovia.* — È il liquido viscoso e filante che lubrifica le superfici delle artico-

Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles e gli *Elogi storici* di Laurent, di Gerhardt e di Soubeiran.

Creò in Francia una vera scuola, da cui uscirono distinti chimici. Anche molti chimici non francesi hanno studiato nel laboratorio di Würtz; basti ricordare Butlerow, Beilstein, Lieben, Oppenheim, Ladenburg, Tollens, Alexeyeff, ecc.

(1) Dobroslawine (1870) ha trovato nel grasso del chilo una sostanza azotata che parrebbe un amidodistearilglicerina. Queste ricerche su grassi azotati, se sono puri, sono importanti e debbono essere riprese.

lazioni. Si considera come un prodotto di secrezione delle cellule delle membrane sinoviali e non più come un semplice trasudato.

Contiene molte materie albuminoidi e una materia cui deve la proprietà di essere viscosa e filante e che sarebbe caratteristica della sinovia, la *sinovina*. La sinovina non dà, cogli agenti idratanti, dello zucchero riduttore, a differenza della mucina; come questa però precipita coll'acido acetico; non è dunque un glucoproteide. Non contiene fosforo e quindi non è nemmeno una nucleoalbumina (Salkowski, Hoppe-Seyler).

Le due analisi seguenti si riferiscono a due liquidi patologici raccolti nell'uomo mediante punture in casi di sinoviti:

	Ginocchio (Hoppe-Seyler)	Anca (Salkowsky)
Acqua	928,3	930,8
Sinovite	6,5	3,7
Altre materie albuminoidi	51,3	84,2
Materie estratte grasse .	4,5	6,7
Sali minerali	9,3	8,5

Landwehr ammette che veramente vi sia della mucina nella sinovia e crede che questa mucina sia una combinazione o miscela di gomma animale con un albuminoide. Hammarsten poi non ammette che la sostanza che dà la viscosità alla sinovia sia mucina; egli esaminò la sinovia in due casi, idrargirosi acuta e cronica, e vi trovò una nucleo-albumina contenente 5 $^0/_0$ di fosforo.

La composizione della sinovia normale varia secondo che l'animale è in riposo o no; coi movimenti articolari diventa più viscosa. Frerichs analizzò la sinovia di un bue in stalla (I) e quella di un bue al pascolo (II) e trovò:

	I.	II.
Acqua	969,9	948,5
Materia solubile	30,1	51,5
Mucina	2,4	5,6
Albumina e materie estrattive	15,7	35,1
Grassi	0,6	0,7
Sali	11,3	9,9

La sinovia patologica può contenere della colesterina e della lecitina.

Liquido cerebro-spinale o cefalo-rachideo. — È il liquido che si trova tra la pia madre e l'aracnoide, nei ventricoli del cervello e nel canale midollare. Normalmente il suo volume è di cm³ 50-150, ma in casi patologici può molto aumentare come nell'idrocefalia e nella spina bifida o idrorachitide.

È un liquido incoloro o giallastro, neutro o lievemente alcalino, del peso specifico di 1,007-1,008. Non contiene fibrinogeno perchè aggiungendovi del fermento della fibrina o dello siero sanguigno non coagula. Allo stato normale contiene 1-2 $^0/_{00}$ di materie organiche e 10 $^0/_{00}$ di materie minerali, predominando il cloruro di sodio. Le sostanze organiche constano di una globulina, di poco grasso e colesterina e di traccie di glucosio secondo Cl. Bernard. Hoppe-Seyler ha analizzato il liquido rachideo di un cane sano e robusto e vi trovò:

Acqua	988,2
Materia solubile	11,8
Albumina e altre sostanze organiche	2,4
Materie minerali	9,4

La maggior parte delle analisi di questo liquido furono fatte in casi patologici. Ch. Schmidt analizzò diversi di questi liquidi in casi di idrocefalia e Halliburton in casi di idrorachitide:

	Idrocefalia			Idrorachitide		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Acqua . . . . ‰	986,7	984,6	980,7	989,8	991,6	989,7
Materie albuminoidi . . . . »	3,74	6,5	11,3	1,6	1,2	0,8
Materie estrattive. . . . . »				0,6	3,0	9,6
Sali . . . . »	9,9	8,9	7.8	7,9	5,1	

Fra le materie albuminoidi Halliburton trovò dell'albumosi; pare anche vi si trovi una sostanza riduttrice, la *pirocatechina* (?). Non si sa se queste sostanze si trovano nel liquido normale.

Quale sia la sostanza riduttiva contenuta nel liquido cerebro-spinale non è ancora riconosciuto con sicurezza; dalle recenti ricerche di Nawratzki (1) è dimostrato che non vi esiste la pirocatechina indicata da Halliburton; del resto, si è descritta la sostanza che riduceva l'ossido di rame come otticamente inattiva e

(1) *Zeits. für physiol. Chem.*, 1897, t. XXIII, pag. 532. In questo lavoro trovasi tutta la bibliografia chimica che riguarda il liquido cerebro-spinale.

fermentiscibile (1). Ma tutti sanno che la pirocatechina non è una sostanza fermentiscibile. Probabilmente è glucosio.

Liquido dell'amnios. — È il liquido che sta nella cavità ove è rinchiuso l'embrione; è un prodotto di trasudazione dei tessuti dell'embrione cui s'aggiunge dopo formata la placenta del liquido trasudato dai vasi materni e negli ultimi mesi della vita intrauterina contiene anche l'urina del feto. È dunque un liquido la cui composizione varia secondo i periodi. Il liquido amniotico che si ha in occasione del parto è di color giallo chiaro, debolmente alcalino, ma poco opalescente, peso specifico 1,008. Contiene globuli grassosi, cellule epiteliali e peli; contiene 2,5-5 ‰ di albuminoidi, poi circa 5 ‰ di materie estrattive (urea, allantoina, creatina, glucosio, grasso) e 6-8 ‰ di materie minerali, in cui predomina il cloruro di sodio.

La sostanza caratteristica dell'amnios è l'*allantoina* (V. pag. 287).

La quantità di liquido normalmente è di 500-1000 cm^3, in casi patologici può salire a litri 6; la quantità di albuminoidi contenuti nell'idroamnios è superiore a quella dell'amnios normale.

Sierosità pericardica. — Si trova anche allo stato normale in piccola quantità. Gorup-Besanez analizzò il liquido pericardico di due giustiziati. È un liquido giallo, un poco viscoso, non filtrante, alcalino. È la sierosità più ricca in fibrinogeno. Diamo una delle analisi:

Acqua	955,1
Fibrinogeno	8,0
Sieroalbumina / Sieroglobulina	24,7
Materie estrattive	12,7
Sali minerali	6,7

Nei diabetici contiene del glucosio e negli albuminurici sino a 35 ‰ di albuminoidi.

Liquidi ovarici. — V. *Ovaie*, pag. 360.

Sierosità patologiche. - *Sierosità peritoneale* o *liquido peritoneale.* — Grande è la quantità di liquido che in stati patologici può raccogliersi nel peritoneo. Nell'ascite o idropisia del peritoneo il liquido è giallo-citrico opalescente, il peso specifico varia da 1,005 a 1,002. Lasciato a sè non coagula o dà appena qualche fiocco di fibrina; quando però vi è infiammazione del peritoneo contiene più fibrinogeno e globuli bianchi e quindi coagula spontaneamente.

In molti casi, di diverse malattie, esaminati da Rüneberg la quantità di albuminoidi variava nei limiti seguenti:

	Albuminoidi ‰
Idroemia e nefrite	0,3-4,0
Ostruzione della vena porta	3,7-26,8
Malattie cardiache e congestione renale	8,4-23,0
Cancro del peritoneo	27,1-35,1

Le materie estrattive quali l'urea, glucosio, grassi creatina, colesterina, ecc. variano da 1 a 5 ‰. I certi casi la colesterina è così abbondante che nuot in forma di cristalli entro il liquido e si può osser vare bene al microscopio.

Le materie minerali, in gran parte NaCl, son nella proporzione di circa 8 ‰. Se in qualche cas entra nel peritoneo la linfa o il chilo per rottura vasi, allora abbonda il grasso.

Sierosità pleurali o *liquidi pleuritici.* — I liqui pleuritici patologici sono gialli e spesso coagulan spontaneamente. Alle volte vi sono dei cristalli colesterina. Possono contenere da 0,1 a 1,5 ‰ fibrina, 15-60 ‰ di materie organiche e 4-8 ‰ di materie minerali.

Un liquido pleuritico proveniente da una puntur praticata in seguito ad un versamento pleuritico i un soldato di 22 anni fu analizzato da Barthe (1887 La reazione era alcalina; il liquido giallo cedrin lievemente dicroico; alla superficie si trova un coa gulo biancastro di fibrina; odore un poco fetid consistenza lievemente viscosa. Questo liquido no era putrefatto anche dopo 3 settimane (in gennaio Al microscopio si riconobbe che il sedimento depost al fondo del vaso era composto di leucociti, globu sanguigni e frammenti di cellule epiteliali.

I risultati dell'analisi sono:

Acqua	912,00
Fibrina	0,93
Materie grasse	5,00
Caseina	0,50
Paraglobulina o sieroglobulina	0,83
Fibrinogeno	3,33
Paraalbumina (o mucina)	42,00
Sieroalbumina	14,34
Materie estrattive	16,46
Materie minerali	3,70
Perdite	0,91
	1000,00

Questo liquido pleuritico non conteneva urea.

La cosidetta *idropisina* di Gannal non è che sieroglobulina.

Sierosità pericardica. — Si è analizzato ques liquido allo stato normale, ma le diverse anali fatte diedero risultati sconcordanti; l'acqua vari da 957 a 990; la fibrina da 0 a 8 ‰, le altre ma terie albuminoidi da 8 a 28 ‰, le materie estra tive da 0,9 a 17,5 ‰ e i sali da 0,9 a 14 ‰.

(1) Hammarsten, *Lehrb. der physiol. Chemie*, 1891, pag. 194.

Sierosità dell'idrocele. — Questa sierosità che allo stato patologico abbonda nella tunica vaginale del testicolo è un liquido giallastro, poco viscoso, alcalino, del peso specifico 1,016-1,026 e in media 60 $^0/_{00}$ di materie solide. Contiene dei leucociti. Contiene spesso molta colesterina. Contiene poca fibrina e non fermento-fibrina, perciò non coagula, ma se la sierosa è infiammata od il liquido contiene sangue, allora coagula.

Lo *spermatocele* invece è incoloro, denso, torbido, quasi come acqua cui fu aggiunto un poco di latte. Reazione lievemente acida; peso specifico 1,006-1,010; in media 3 $^0/_{00}$ di materie solide. Osservato al microscopio dimostra di contenere spermatozoi, cellule epiteliali, grasso.

La media delle analisi di 17 casi di idrocele e 4 di spermatocele è, secondo Hammarsten, la seguente:

	Idrocele	Spermatocele
Acqua	938,35	986,83
Materie solide . .	61,15	13,17
Fibrina . . .	0,59	—
Globulina . . .	13,52	0,59
Serumalbumina .	35,94	1,82
Estratto etereo .	4,02	} 10,76
Sali solubili . .	8,60	
» insolubili . .	0,66	

Nell'idrocele si trovarono traccie di *urea* e in alcuni casi *acido succinico* e *inosite*.

Liquido delle cisti idatiche o da echinococco. — Liquido limpido, incoloro, qualche volta opalescente, del peso specifico 1,005-1,015, con reazione neutra; può contenere da 14-20 $^0/_{00}$ di materie solide tra cui quasi nulla di materie albuminoidi e quindi questo liquido non coagula nè spontaneamente nè a caldo; in alcuni rari casi si trovò sino 7 $^0/_{00}$ di albumina. Contiene del glucosio (sino 2,5 $^0/_{00}$), della creatina, urea, inosite, acido succinico e 8,3-9,7 $^0/_{00}$ di sali.

Se si forma nel fegato, come succede spesso, può contenere della bile.

Liquidi delle vesciche per scottature o vescicanti o per Pemphigus chronicus. — Questi liquidi generalmente contengono 40-70 $^0/_{00}$ di materie solide fra cui delle materie albuminoidi; specialmente il liquido dei vescicanti contiene una sostanza che riduce l'ossido di rame. Il liquido del *Pemphigus chronicus* è mucilaginoso e con reazione alcalina. Analoghi a questi liquidi sono i liquidi dell'edema utaneo.

Liquido dell'idronefrosi. — Liquido che si accumula nei reni quando, in seguito ad impedito scolo ll'urina, la sostanza del rene si riassorbe e comiono gli albuminoidi del plasma. Oerum trovò in o di questi liquidi:

Peso specifico	1,009
Albuminoidi	7,67 $^0/_0$
Altre materie organiche . . .	4,11
Sali	8,65

Non vi trovò acido urico, nè urea, nè creatinina: in altri casi si trovarono quantità minime di queste sostanze.

Liquidi dell'edema sottocutaneo. — Contiene 3-7 $^0/_{00}$ di albuminoidi e 8-15 $^0/_{00}$ di sali, in cui predomina NaCl. In p. 1000 di liquido Halliburton trovò:

	Malattia di Bright	Malattia di cuore I.	Malattia di cuore II.
Fibrina	traccie	traccie	0,028
Siero-albumina . . .	4,49	4,53	} 33,00
Siero-globulina . . .	1,91	1,39	

Quando il rigonfiamento edematoso è generale si ha l'*anasarca*. Il liquido dell'anasarca è assai scarso in materie solide. Ha il peso specifico 1,005-1,010; anch'esso non contiene quasi mai fibrina; il contenuto in albumina è generalmente di circa 1-8 $^0/_{00}$ e nelle affezioni renali profonde anche meno di 1 $^0/_0$. Questo liquido contiene generalmente 1-2 $^0/_{00}$ di urea e una sostanza riduttrice.

Pus. — È un liquido cremoso alle volte bianco, oppure giallognolo o giallo verde e alle volte azzurrognolo che si trova negli ascessi. Odore sgradevole. Proviene da trasudazione di plasma sanguigno con travaso di leucociti dovuto al fenomeno della diapedesi. Il peso specifico varia da 1,020 a 1,040, ordinariamente 1,031-1,033. Ha reazione alcalina; ma per scomposizione può dare acido acetico, acido fosfoglicerico ed anche acido lattico e quindi avere reazione acida; per putrefazione sviluppa ammoniaca ed assume reazione fortemente alcalina.

Consta di un liquido che tiene in sospeso un gran numero di globuli bianchi più o meno degenerati o alterati detti globuli del pus, insieme a grasso emulsionato, dei cristalli di acidi grassi, poi dei bacilli vari, ecc.

I *globuli del pus* contengono spesso delle granulazioni grassose; col jodo vi si può dimostrare la presenza del glicogeno. Si possono isolare questi globuli diluendo il pus con un egual volume di una soluzione di solfato sodico al 5 $^0/_0$; si filtra ed i globuli rimasti sul filtro si possono lavare colla stessa soluzione.

La composizione di questi globuli è simile affatto a quella dei globuli bianchi e a quella della materia cerebrale.

Hoppe-Seyler in p. 1000 di sostanza secca trovò:

	I.		II.
Albuminoidi . . .	137,6	685,8	673,7
Nucleina	342,5		
Sostanze insolubili	205,6		
Lecitina	143,8		75,6
Grassi			75,0
Colesterina	74,0		72,8
Cerebrina	51,9		101,8
Materie estrattive .	44,3		

La materia minerale era (1):

NaCl	4,3
$Ca^3(PO^4)^2$	2,0
$Mg^3(PO^4)^2$	1,1
$FePO^4$	1,0
PO^4	9,1
Na	0,68
K	traccie (?).

Kossel e Freitag (1892) estrassero dal pus due sostanze molto simili ai cerebrossidi: la *piosina* che si rammollisce a 217° e fonde a 238° ed ha la formola: $C^{57}H^{110}N^2O^{15}$ e la *piogenina*: $C^{65}H^{128}N^2O^{19}$ che si rammollisce a 201° e fonde a 221°-222°; questa è più solubile nell'alcol della prima. Coi reattivi si comportano come la cerebrina e la ceresina.

Lo *siero del pus* ossia la parte liquida ha una composizione analoga a quella dello siero sanguigno; contiene poca lecitina; si distingue dallo siero sanguigno perchè contiene molta leucina e tirosina, il che dimostra una profonda decomposizione di albuminoidi. Non contiene fibrinogeno e quindi benchè contenga del fibrin-fermento, il pus non è coagulabile.

Secondo le analisi di Hoppe-Seyler parti 1000 di siero-pus contengono:

	I.	II.
Acqua	913,7	905,6
Materie solide . .	86,3	94,3
Albuminoidi . . .	63,2	77,2
Lecitina	1,5	0,5
Grassi	0,2	0,3
Colesterina . . .	0,5	0,8
Estratto alcolico . .	1,5	0,7
» acquoso . .	11,5	6,9
Sostanze minerali .	7,7	7,7

e le materie minerali in parti 100:

	I.	II.
NaCl	3,2	5,4
Na^2SO^4	0,4	0,3
Na^2HPO^4	0,9	0,4
$Ca^3(PO^4)^2$	0,5	1,1
Na^2CO^3	0,5	0,3
Mg^3PO^4	0,2	0,1
PO^4	—	0,5

Nel pus furono inoltre trovati *acidi grassi v*
urea, glucosio, ed in certi casi gli acidi e le m
coloranti della bile. In casi di emorragie
della ematina e della bilirubina. La così detta
sostanza albuminoide che si riteneva caratte
del pus, è una miscela.

Il pus contiene delle materie coloranti;
azzurro contiene la *piocianina* elaborata dal *b*
pyocyaneus; altri vibrioni producono una m
gialla, la *pioxantosi* (Fordos, Lücke, ecc.).

Secondo U. Schiff in certi pus azzurri vi
vivianite o fosfato ferroso: $Fe^3(PO^4)^2 + 8H^2($
rapath (1864) vi trovò dell'indaco, ed ora sap
che l'indaco nell'organismo proviene dall'aci
dossisolforico e quindi dagli albuminoidi in pr
decomposizione.

ANALISI DELLE SIEROSITÀ. — Dobbiamo
dare ai Trattati di analisi applicata quali: H
Seyler, *Traité d'analyse chimique appl.*
physiologie et à la pathologie; Garnier e Sc
denhauffen, *Analyse chimique des liquides*
tissus de l'organisme; e a Dumonthiers,
de Pharm. et de Chim., 1886, t. XIV, pag

II.
TESSUTI, OSSA, ECC.

Tessuti.

Non faremo certamente la storia e la desc
minuta di tutti i tessuti dell'organismo; limi
queste nozioni a quanto riguarda la compo
chimica e l'analisi dei principali di essi: *mus*
nervoso, adiposo, osseo, e di alcuni preparati
essi si ottengono.

1) Tessuto muscolare. Carne. — Si han
specie di tessuto muscolare: il *tessuto mu*
striato ed il *tessuto muscolare liscio*. I
striati o della vita animale si contraggono
mente e tutti, eccetto il cuore, sono sottopo
volontà e diconsi muscoli volontari; invece
scoli lisci o della vita organica si contraggo
tamente e non sono sottoposti alla volont
dicono anche muscoli involontari.

I muscoli striati sono i più abbondanti del
nismo e costituiscono ciò che sotto l'aspetto
tologico dicesi *carne* o *carne muscolare*. I
sono costituiti da un gran numero di fasci
muscolari ed ogni fascio è costituito da u
numero di fibre sottili filiformi rivestite
sottile membrana detta *sarcolemma;* il sarc
contiene la parte contrattile, la quale è co
da piccole fibrille lunghe ma sottilissime,
mm. 0,001 di diametro; ogni fibrilla è co
da segmenti alternativamente chiari e scu
stessa distanza in ogni fibrilla, per cui l

(1) Miescher invece ebbe risultati ben diversi per le materie minerali:

Fosfato di potassio	12
» di sodio	6,1
Fosfati terrosi e fosfato di ferro . .	4,2
Cloruro di sodio	1,4
Acido fosforico organico	3,1-2,0.

sembra striata trasversalmente, come lo è anche longitudinalmente. Se si trattano le fibre muscolari con acido acetico, con acido cloridrico, oppure col carbonato di sodio o il succo gastrico, si sciolgono i segmenti chiari e la fibra rimane divisa in tante parti che sembrano dischi (*dischi del Bowmann*). Invece se si trattano con acqua bollente o coll'acido

Fig. 211. — Frammento di fibra muscolare.

Fig. 212. — Due fibre muscolari.

nitrico o coll'acido picrico o cromico le fibre muscolari si dissociano nel senso longitudinale e le fibrille si staccano le une dalle altre.

La figura 211 rappresenta un frammento di fibra muscolare striata, con strie trasversali e longitudinali; la figura 212 (ingrandimento 270 diametri) rappresenta due fibre muscolari striate prese su un cane in rigidità cadaverica e isolate per dissociazione: *m* è la sostanza muscolare, *n'* nocciolo visto di profilo, *s* e *a* sarcolemma, *p* spazio fra il sarcolemma e la sostanza muscolare, e risultante dalla contrazione di questo. B è uno strato sottile di sostanza muscolare striata rimasta aderente al sarcolemma.

Le cosidetta *carne magra* è costituita quasi esclusivamente di tessuto muscolare col tessuto connettivo e poca materia grassa. Il tessuto adiposo riempie i vuoti interfibrillari; poi vi sono dei tendini, dei vasi sanguigni, dei nervi.

La sostanza veramente muscolare o contrattile contiene durante la vita un liquido che è detto *plasma muscolare*, il quale dopo la morte si coagula ed è causa della così detta *rigidità cadaverica*, e rimane un liquido chiaro giallastro detto *siero muscolare*. La sostanza del plasma muscolare che si coagula dicesi *miosina coagulata*. Pare che questa coagulazione della miosina sia dovuta a un fermento detto *miosinfermento*. Il plasma e lo siero muscolare hanno reazione acida. Cessata la rigidità cadaverica il muscolo ridiventa molle più o meno. Si ha ciò che dicesi *carne muscolare*.

COMPOSIZIONE CHIMICA DEI MUSCOLI E DELLA CARNE MUSCOLARE. — I muscoli freschi hanno un bel colore rosso, alle volte molto pallido, hanno il peso specifico 1,055. Sono assai ricchi di acqua variabile nei diversi animali ed anche in uno stesso animale:

	Acqua %
Muscoli dell'uomo	73
» della donna	74-74,5
» di mammiferi e vari uccelli	69-78
» d'animali a sangue freddo	80

La quantità media di acqua è 75 %. La carne degli animali da macello, priva del grasso visibile e del connettivo contiene:

Acqua	76,0
Sostanze azotate	21,5
Grasso	1,5
Materie minerali	1,0
	100,0

Il tessuto muscolare è forse il più complesso; furono trovate in esso un gran numero di sostanze che possiamo dividere in cinque gruppi:

1) Acqua: circa 75 %.

2) Sostanze albuminoidi: miosina, mioglobulina, mioalbumina, nucleina, materia collagena (dal connettivo), ecc. Circa 20 %.

3) Materie estrattive: creatina, xantina, ipoxantina, metilidantoina, acido succinico, acido inosico, acido carnico, acido lattico, ecc. Circa 4 %.

4) Pigmenti rossi: piccolissima quantità.

5) Materie minerali. Circa 1 %. — Gas.

La composizione media della carne muscolare è stata da noi riassunta nella Tabella a pagina seguente.

Le ceneri sono costituite principalmente da fosfato potassico e da cloruro sodico.

La quantità di acqua è maggiore negli animali giovani che non negli adulti.

I componenti della carne possono variare di molto da un animale all'altro. Mentre la carne di bue, di vitello, non contiene o pochissimo di glicogeno, la carne di cavallo ne contiene relativamente molto.

Carne muscolare fresca (composizione media).

Acqua	75,00-77,00
Fibrina muscolare	13,00-18.00
Materia collagena	2,00-5,00
Albumina	0,60-4,00
Creatina: $C^4H^9N^3O^2 + H^2O$ . . .	0,07-0,34
Ipoxantina (sarcina): $C^5H^4N^4O$.	0,01-0,03
Xantina: $C^5H^4N^4O^2$	—
Acido urico: $C^5H^4N^4O^3$	—
Xantocreatinina: $C^5H^{10}N^4O$ . .	—
Crisocreatinina: (?) $C^5H^8N^4O$.	—
Amficreatinina: (?) $C^9H^{19}N^7O^4$	—
Pseudoxantina: (?) $C^4H^5N^5O$.	—
Base: (?) $C^{11}H^{24}N^{10}O^5$	—
Base: (?) $C^{12}H^{25}N^{11}O^5$	—
Carnina: $C^7H^8N^4O^3 + H^2O$ . . .	—
Adenina: $C^5H^5N^5 + 3H^2O$ . . .	—
Creatinina (?): $C^4H^7N^3O$	—
Metilidantoina: $C^4H^6N^2O^2$ . . .	—
Acido inosico (fosfocarnico?): $C^{10}H^{13}N^4PO^8$ (?)	—
Acido carnico: $C^{10}H^{15}N^3O^5$ . . .	—
Taurina	0,07-0,1
Guanina	—
Lecitina	—
Urea	0,01-0,03
Grassi	0,50-2,50
Acido lattico	0,05-0,07
Acidi: butirrico, acetico e formico	piccole quantità
Inosite	piccole quantità
Glicogeno	0,30-0,50
Sali minerali	0,80-1,80
100 p. di cenere dei muscoli contengono (in media e priva di anidride carbonica):	
Ossido di potassio: K^2O . . .	37,04
» di sodio: Na^2O	10,14
» di calcio: CaO	2,42
» di magnesio: MgO . . .	3,23
» ferrico: Fe^2O^3	0,44
Anidride fosforica: P^2O^5 . . .	41,20
» solforica: SO^3	0,98
» silicica: SiO^2	0,69
Cloro: Cl	4,66
—	—

La quantità di *creatina* nelle diverse carni è la seguente:

Carne di cavallo	0,072-0,220 %
» di maiale	0,117 »
» di bue	0,186-0,280 »
» di piccione . . .	0,197 »
» di oca	0,200 »
» di pollo	0,209-0,326 »
» di coniglio . . .	0,214-0,340 »

La taurina si trova specialmente nella carne di cavallo che ne contiene circa 0,07 % e più ancora negli animali a sangue freddo che ne contengono 0,11 %.

Allo stato patologico aumenta molto l'urea. Nella degenerazione grassosa del muscolo il grasso invade la sostanza muscolare e nell'interno del sarcolemma si vedono delle goccioline, poi scema la striatura delle fibre.

L'acido lattico dei muscoli (detto *acido sarcolattico* o *paralattico*) è l'isomero ottico dell'acido lattico ordinario o di fermentazione:

$$CH^3.CH.OH.COOH.$$

È destrogiro: $[\alpha]_D = + 3°,5$. Ne differisce inoltre per l'acqua di cristallizzazione dei suoi sali:

	Acido della carne	Acido di fermentazione
Sale di calcio . .	$4H^2O$	$5H^2O$
Sale di zinco . .	$2H^2O$	$3H^2O$

La carne contiene circa 4-8 % di sostanze solubili nell'acqua e 1,5-3 % di sostanze solubili nell'alcol. Risultati molto diversi si hanno secondo che si estrae la carne con acqua fredda o con acqua bollente. Differenza che, come osservò Liebig, porta ad avere brodi e carni cotte molto diverse.

Per quanto riguarda la composizione del *brodo* e dei *brodi medicinali* è detto nel *Commentario*, vol. I, parte I, pag. 108-111.

Se si trattano i muscoli con acqua fredda si sciolgono 7,5-8 % di sostanze solubili, delle quali 2-3 % sono sostanze albuminoidi, quali mioalbumina, mioglobulina, pigmenti, ecc., 0,2-0,3 di basi xantiniche, delle basi creatiniche e quasi tutta (0,03-0,2 %) la creatina ed inoltre gli acidi lattico, inosico, i sali minerali, la taurina. Si ha così un liquido rosso che coagula facilmente per l'azione del calore e che ha reazione acidissima; precipitata l'albumina per l'azione del calore si può, nel liquido filtrato, dimostrare facilmente la presenza dei fosfati.

Se si fa bollire la carne con acqua si scioglie anche 1-2 % di *gelatina* o *gelosa* che si forma dal sarcolemma e dai tendini; facendo prolungatamente bollire il liquido, specialmente colla presenza dei sali della carne o aggiunti, o dell'acido della carne, si formano anche dei *peptoni* che passano in soluzione; una parte delle albumine e dell'emoglobina

che si sciolgono nell'acqua fredda si coagulano per la cottura e formano la schiuma che poi si butta via.

Come dunque osservò Liebig si avrà un buon brodo e carne cotta poco buona, quando tratteremo la carne a freddo coll'acqua e a poco a poco porteremo il liquido all'ebollizione; invece avremo una carne buona, saporita e un cattivo brodo se getteremo la carne entro l'acqua bollente e continueremo a far bollire sino a cottura; nel primo caso i componenti solubili della carne si sciolgono in gran parte, nel secondo caso si coagulano subito le materie albuminoidi e l'acqua non può estrarre tutte le sostanze solubili.

La parte della carne che rimane insolubile nell'acqua contiene la *miosina*, i così detti *sarcoelementi* o *sarcoprismi* che sono insolubili anche nell'acido cloridrico diluito e che pare contengano delle nucleine essendo molto ricchi in fosforo, sono solamente in parte digeribili dal succo gastrico; poi vi sono la materia tendinea, le lecitine, i grassi, ecc., dei sali insolubili quali il fosfato di calcio: residui di nervi, dei vasi sanguigni, ecc.

Sostanze minerali. — Come abbiam visto nella precedente tabella le materie minerali sono essenzialmente costituite da fosfato di potassio e da cloruro di sodio. La carne fresca lascia 0,8-1,80 % di ceneri e la carne secca da 3,2 a 7,5 %.

Le analisi di Bunge eseguite su carne fresca di bue diedero i risultati seguenti:

	In 1000 p. di muscoli freschi di bue	
Potassa	4,65	4,16
Soda	0,77	0,81
Calce	0,08	0,07
Magnesia	0,41	0,38
Anidride fosforica	4,67	4,58
» solforica	0,67	0,71
Cloro	—	0,01

La quantità di cloro è però troppo piccola. Recentemente (1896) Katz ha esaminato la carne di molti animali; trovò che le materie minerali oscillano fra un *minimum* ed un *maximum* che sarebbero per p. 1000 di carne fresca:

K	2,4-4,6
Na	0,3-1,5
Fe	0,04-0,25
Ca	0,02-0,39
Mg	0,18-0,37
P dei fosfati	1,22-2,04
P delle lecitine	0,13-0,48
P delle nucleine	0,09-0,32
Cl	0,32-0,8

Pigmenti dei muscoli. — Se anche si esporta dal muscolo tutta l'emoglobina del sangue rimane uno o più pigmenti cui fu dato il nome di *istoematina* o *mioematina* (Mac Munn); probabilmente questo pigmento proviene dall'emoglobina.

Gas dei muscoli. — I muscoli staccati dal corpo e messi nel vuoto sviluppano dei gas; gas che stanno sciolti nel plasma muscolare. E si capisce che debbano contenere dei gas quando si pensa che nei muscoli hanno luogo tante reazioni chimiche. Se ne sviluppano cm³ 10-15 per gr. 100 di carne e questi gas sono costituiti essenzialmente da CO^2 con poco azoto e ancor meno di ossigeno.

I *muscoli lisci* quali sono i muscoli dell'intestino, della pelle, dello stomaco, dell'utero, ecc. hanno una composizione molto simile a quella dei muscoli striati e noi non vi insisteremo.

Nucleone o acido fosfocarnico. Carniferina. Acido carnico. Acido inosico. — Nelle materie estrattive dei muscoli Siegfried ha trovato un composto azotato e fosforato a cui ha dato il nome di *acido fosfocarnico;* questo acido fosfocarnico si trova non solamente nei muscoli ma anche nel latte e si forma pure nella digestione pancreatica. Si trova nell'estratto di Liebig. Questo acido fosfocarnico per l'azione della barite si scinde in *acido carnico:* $C^{10}H^{15}N^3O^5$, *acido fosforico* e un *idrato di carbonio;* somiglia dunque alle nucleine e perciò si denominò recentemente *nucleone*.

L'acido fosfocarnico si separa dalle materie estrattive dei muscoli o dall'estratto Liebig, trasformandolo in sale ferrico detto *carniferina*, che è insolubile nell'acqua, solubile negli alcali.

Il nucleone o acido fosfocarnico si trova costantemente nei muscoli. Müller che ha dosato il nucleone col metodo di Balke e Ide trovò che i muscoli dell'uomo adulto ne contengono 0,1-0,2 % e quelli del neonato 0,009-0,02 solamente.

Carniferina. — La carniferina è il sale ferrico del nucleone o acido fosfocarnico. Contiene:

C	= 23,0
H	= 3,4
N	= 5,5
P	= 2,0
Fe	= 29,2

È messa in commercio ora come preparato ferruginoso. È un preparato insolubile nell'acqua, solubile negli alcali e dal quale il solfuro di ammonio non precipita il ferro che molto lentamente.

Acido carnico: $C^{10}H^{15}N^3O^5$. — Abbiam visto che si forma per decomposizione del nucleone colla barite (Siegfried). Si prepara trattando a temperatura ordinaria la soluzione dell'estratto di carne con acqua di barite non in eccesso; si filtra ed il filtrato si tratta con cloruro ferrico all'ebollizione che precipita la carniferina. Questa si scalda a 50° con acqua di barite.

L'acido carnico è solubile facilmente nell'acqua,

difficilmente solubile nell'alcol; dall'alcol si ha in cristalli confusi. L'acido carnico dà la reazione del biuret, ma non quella di Millon.

Il *carnato di zinco:* $(C^{10}H^{14}N^3O^5)^2Zn$, il *carnato di rame*, il *carnato di bario:*

$$(C^{10}H^{14}N^3O^5)^2Ba + 2H^2O,$$

il *carnato d'argento:* $C^{10}H^{14}AgN^3O^5 + 2H^2O$ sono sali che cristallizzano dall'acqua e dall'alcol.

L'acido carnico può combinarsi con mol. 1 di acido cloridrico ed il composto che fornisce non precipita più con il nitrato d'argento, a freddo.

Secondo le ricerche di Balke (1896) l'acido carnico è identico coll'antipeptone di Kühne.

L'acido carnico ossidato col permanganato di bario fornisce l'*acido ossicarnico*: $C^{30}H^{41}N^9O^{15}$ (?).

Dalla carniferina del latte per sdoppiamento coll'idrato di bario si ottiene dell'acido lattico di fermentazione, dell'acido succinico e un acido simile all'acido carnico, denominato *acido orilico* (da ὀρός, *siero di latte*), che scomposto con acido cloridrico dà della leucina.

Siegfried ha riconosciuto che il *nucleone* o *acido fosfocarnico* è utilizzato come alimento del muscolo e ciò spiegherebbe la formazione di acido fosforico durante il lavoro. L'acido carnico non si ritrova più come tale nel muscolo.

Acido inosico o inosinico. — Questo acido fu trovato da Liebig nella carne di vari animali. Ebbe la formola: $C^{10}H^{14}N^4O^{11}$, ma recenti ricerche pare abbiano dimostrato che l'acido inosico abbia la formola: $C^{10}H^{13}N^4PO^8$ e si trovi, come l'acido fosfocarnico, in combinazione nella carne. È un acido sciropposo i cui sali di calcio e di bario sono cristallizzati. I suoi sali fatti bollire con acqua oppure per l'azione dello stagno e acido cloridrico forniscono della ipoxantina insieme ad altri corpi.

Estratti e peptoni di carne. — Si trovano in commercio molti preparati a base di carne i quali hanno importanza non solo come materie alimentari ma anche come medicamento, perchè il medico si trova spesso davanti alla questione del come nutrire convenientemente gli ammalati.

I così detti *estratti di carne*, che come quello di Liebig, si preparano specialmente colla carne di bue, sono sostanze che in generale non hanno un vero valore nutritivo. Contengono le parti solubili della carne e non coagulabili dal calore. Tra le sostanze estrattive troviamo i soliti componenti della carne: creatina, carnina, ipoxantina, ecc. insieme all'acido inosico, all'acido fosfocarnico, ecc. Ed anche delle emialbumosi insieme a poco peptone. Non devono contenere sostanze albuminoidi coagulabili, nè gelatina, nè grasso.

Soluzione di carne (Solutio carnis) di Leube e Rosenthal. — Leube e Rosenthal raccomandano come medicamento questo preparato che in fondo pare sia una miscela di peptone ed estratto di carne. Per prepararla si triturano p. 1000 di carne muscolare magra di manzo, priva di grasso, con p. 1000 di acqua e p. 20 di acido cloridrico al 25 %; fatta la miscela si mette entro un vaso di porcellana e si scalda in una pentola di Papin per 10-15 ore all'ebollizione. La massa, dopo raffreddamento, messa in un mortaio si riduce in una emulsione che si scalda ancora 15-20 ore in pentola di Papin, poi si neutralizza con carbonato sodico e si evapora.

Composizione ed analisi di vari preparati di carne e peptoni. — Si sono fatte moltissime analisi di questi prodotti sia per conoscerne veramente la composizione ed anche per vantarne o le virtù terapeutiche od i vantaggi come materie alimentari.

E. Wildt nel 1881 analizzò l'*estratto di carne* di Liebig e vi trovò:

Acqua	28,70	19,80
Ceneri	20,20	24,36
Sostanze organiche .	51,10	55,84
Solub. in alcol 80 %	65,14	65,29
Azoto nella sostanza organica . . .	8,55	8,46
Nella sostanza secca:		
Azoto	12,00	71,67
Sostanze organiche .	10,55	69,62

La *polvere di carne* di Buenos-Ayres conteneva (König e Böhmer):

Acqua	13,87 %
Albuminoidi	64,75 »
Grassi	9,13 »
Ceneri	12,84 »
In sostanza secca:	
Azoto	12,00 »
Grasso	10,60 »

Si trova ora in commercio un peptone che va sotto il nome di *Cibil's Papaya-Fleischpepton*, preparato dalla carne di bue, privata di grasso, ecc., colla papajotina. Ha odore e sapore gradevoli ed è solubile completamente nell'acqua. Di questo prodotto furono fatte le analisi seguenti:

	Secondo J. König	Secondo C. Rüger
Acqua	31,69	31,50
Materie organiche .	56,10	56,20
delle quali:		
Azoto	9,04	—
Albuminoidi solubili	—	12,45
Albuminoidi insolub.	—	—
Propeptone . . .	13,71	5,15
Peptone	28,29	38,60
Sali	12,21	12,20
dei quali:		
Acido fosforico . .	2,50	—
Potassa	3,10	—
Cloro	2,88	—
Cloruro di sodio . .	4,75	4,75

Stutzer ha esaminato un gran numero di preparati di carne americani ed inglesi. Sotto l'aspetto della quantità di albuminoidi e di peptoni il *Carnrick's beef peptonoides* sarebbe il migliore. Insieme a queste materie azotate contiene 10,67 % di grassi e 10 % di sostanze non azotate solubili (destrina e zucchero).

Il *Carnrick's beef* contiene la quantità minore di sostanze azotate basiche (carnina, creatina, ecc.).

Le analisi fatte sono le seguenti:

	Acqua	Sostanze organiche	Sali	Azoto in forma di albuminoidi facilmente digeribili	Albuminoidi corrispondenti	Azoto in forma di peptoni	Peptoni corrispondenti	Azoto in forma di albuminoidi non facilmente digeribili	Azoto in forma di basi (creatina, carnina, ecc.)
	%								
1. Kemmerich's Fleisch-Extract	20,95	60,81	18,24	1,258	7,86	2,308	14,42	—	6,167
2. Liebig Fleisch-Extrat	19,33	57,52	23,25	0,848	5,30	0,284	1,77	—	7,782
3. Murdock's liquid food	83,61	15,83	0,56	2,066	12,91	0,037	0,23	—	0,187
4. Valentine's meat juice	59,07	29,41	11,52	0,292	1,82	0,760	4,75	—	1,448
5. Johnston's fluid beef	49,49	45,32	5,19	2,824	17,65	2,839	17,73	0,148	1,394
6. Benger's peptonised beef jelly	89,68	9,43	0,89	0.386	2,41	0,741	4,63	—	0,422
7. Savory und Moore's fluid beef	27,01	60,89	12,10	0,868	5,43	5,43	2,66	—	7,472
8. Brand et Co. essence of beef	89,19	9,50	1,31	0,360	2,25	2,25	6,05	—	0,154
9. Reed et Carnrick's beef peptonoid	6,75	87,57	5,30	9,060	56,62	56,62	6,93	0,220	0,100

Il *Whaleextract* è un estratto di carne simile agli altri estratti analoghi, analizzati da Schweissinger:

	Whaleextract	Media degli estratti di carne commerciali
Acqua	23,23	23,01
Materie organiche	59,07	60,00
di cui:		
Azotate	54,85	52,56
Non azotate . .	4,12	7,44
Materie minerali .	17,70	17,18
delle quali:		
Cloruro di sodio .	10,80	—
Acido fosforico .	5,30	—

Analisi più recenti di alcuni di questi preparati furono fatte da J. König e Böhmer ed hanno dato i risultati seguenti:

	Estratto di carne Liebig	Estratto di carne Kemmerich	Peptone di carne Kemmerich	Estratto di carne Cibil
Acqua	17,57	20,95	32,35	67,76
Azoto totale (T)	9,32	8,94	9,88	2,77
» di albuminoidi insolubili (U) . . .	traccie	0,08	0,06	traccie
» insolubile in alcol a 90 % (A) . . .	2,52	2,81	7,32	1,52
» della gelatina (B)	0,21	0,33	1,36	0,25
» delle albumosi (C-B)	0,48	0,72	2,69	0,36

Analisi. — Si determina l'acqua in questi prodotti scaldandone circa 2 gr. a 100°.

La quantità di cenere non deve essere superiore a 20 % e si determina colle norme generali del dosamento delle ceneri nelle materie animali. Le ceneri devono contenere circa 30 % di P^2O^5 e non più di 10 % di cloro.

Su 1 gr. circa di sostanza si dosa l'azoto col metodo di Kjeldahl. La quantità di azoto deve essere compresa fra 8 e 10 %.

Se si trattano questi estratti coll'alcol, se ne deve sciogliere circa 60 %.

Dosamento dell'azoto. — In questi prodotti, come nei peptoni, l'azoto può trovarsi sotto diverse forme cioè sotto forma di albuminoide vero, di peptone, di base (carnina, creatina, ecc.), di sale ammonico, ecc.

Azoto totale. — Innanzi tutto bisogna dosare l'azoto totale e questo si eseguisce su gr. 1 di estratto di carne e su gr. 1-2 di peptone. Il metodo di Kjeldahl è il più conveniente.

Azoto ammoniacale. — Questo bisogna dosarlo separatamente su gr. 3-5 di sostanza, che si mescola con acqua e un poco di magnesia caustica o di carbonato di bario, poi si distilla col vapor di acqua. Nel distillato si dosa l'ammoniaca come è indicato nelle nostre **Nozioni sull'analisi delle Acque potabili**.

Azoto albuminoideo. — La determinazione e separazione delle varie materie albuminoidi si può effettuare coll'alcol. Se il peptone o l'estratto di carne è solido o semisolido se ne prendono gr. 5 e si sciolgono in gr. 20 di acqua e poi agitando bene si trattano con cm^3 200 di alcol assoluto. Se poi il peptone o l'estratto di carne sono liquidi o quasi come la *solutio carnis* di Leube e Rosenthal, se ne prendono gr. 20 che direttamente si trattano coll'alcol. In questo modo precipitano e si separano la gelatina, l'albumosi insieme a poco peptone e basi organiche. Questo precipitato A si lava con alcol a 90 % e in esso si dosa l'azoto col metodo Kjeldahl.

In un secondo saggio eseguito con 5-20 gr. di sostanza come fu detto sopra si ottiene il precipitato A come sopra, poi lo si scioglie in acqua, dalla soluzione si tolgono gli albuminoidi coagulabili facendo bollire e si filtra e si riduce il filtrato a cm^3. 250 cm^3 100 di questo liquido si trattano con cm^3 250 di alcol a 93-95 % si avrà un precipitato B. Da 50 cm^3 dello stesso liquido con cm^3 200 di alcol 93-95 % si avrà un precipitato C. Il precipitato B si lava con alcol a 60-64 % e quello C con alcol a 78-80 % e poi in entrambi si dosa l'azoto col metodo Kjeldahl. L'azoto di B si moltiplica per 5,55 e darà la quantità di gelatina in gr. 2 di sostanza secca o in 8 di sostanza liquida. C dà la quantità di gelatina + albumosi e quindi C — B la quantità di albumosi. Da questo valore C — B dell'azoto si ha la quantità di albumosi moltiplicando per 6,25. Se dall'azoto totale si toglie quello dell'albumosi + gelatina, cioè C, e l'azoto ammoniacale D si avrà l'azoto $P = T - (C + D)$ che sarà l'azoto dei peptoni più quello delle basi e dell'acido carnico. L'azoto di U cioè di albuminoidi non trasformati deve essere in questi preparati piccolissimo o solo in traccie (J. König e Böhmer).

In questo modo J. König e Böhmer ottennero il Quadro da noi riportato a pag. 349.

2) **Tessuto nervoso. Cervello. Sperma. Macchie di sperma. Ovaie.** — Ciò che dicesi sistema nervoso comprende il *cervello, cervelletto, midollo spinale* e *nervi*. Dal lato anatomico si distinguono le *cellule nervose* che si trovano nella sostanza grigia del cervello e del midollo e nei gangli nervosi, e le *fibre nervose* che costituiscono la sostanza bianca dei centri nervosi ed i nervi periferici.

Il cervello è il centro nervoso degli animali superiori e si distingue in cervello propriamente detto e cervelletto. Esso occupa tutta la parte anteriore e la parte postero-superiore del cranio, il cervelletto occupa la parte postero-inferiore; il cervelletto nell'uomo adulto è circa l'ottava parte del cervello intiero. La superficie del cervello non è uguale e presenta delle specie di mammelloni che furono detti circonvoluzioni. Tagliato per traverso un cervello, si osserva che la sostanza di cui è composto non è omogenea ma è formata di strati grigi e di strati bianchi; nella parte esterna verso cioè la superficie vi è la *sostanza grigia* o *corticale* costituita da cellule e nella parte più interna o centrale vi è la *sostanza bianca* o *midollare* costituita da fibre. La sostanza grigia e la sostanza bianca hanno composizione chimica quantitativa diversa.

Le stesse due sostanze bianca e grigia trovansi nel midollo spinale ma qui la grigia trovasi nell'interno e la bianca nell'esterno.

Cenno storico. — I primi ad occuparsi della chimica del cervello furono Vauquelin, Courbe (1841) e Fremy. Vauquelin nel 1812 pubblicò una analisi, per quel tempo completa.

Lassagne analizzò il cervello intero, poi separatamente la parte grigia e bianca; e, come già John, osservò che i grassi abbondano nella sostanza midollare. Chevreul (1823) scoprì la colesterina nel cervello. Fremy vi trovò un acido detto *oleofosforico* identico all'acido fosfoglicerico. Nel 1847 Gobley vi scoprì la lecitina e nel 1867 Liebreich il *protagone* che pare niente altro, secondo alcuni, che la lecitina di Gobley.

Analisi meno imperfette del cervello debbonsi a Petrowsky, Baumstark, ecc.

Composizione chimica. — La composizione chimica qualitativa è pressochè uguale tanto pel cervello quanto pel cervelletto, midollo spinale e nervi; differiscono però, e molto, nella loro composizione quantitativa.

Il cervello umano pesa in media gr. 1235 e contiene circa gr. 712 di sostanza grigia e 523 di sostanza bianca, cioè in p. 100:

Sostanza bianca	42 %
Sostanza grigia	58 »

Il peso specifico è:

Sostanza bianca	1,043
Sostanza grigia	1,013

La sostanza grigia ha lieve reazione *acida* e la sostanza bianca e la materia dei nervi lieve reazione *alcalina*.

Le sostanze sino ad ora trovate nel tessuto nervoso sono: *acqua, albuminoidi, materia collagena,*

na sostanza simile all'elastina, neurokeratina, nu-leina, protagone, colesterina, grassi neutri, inosite, licogeno, creatina, acido urico, xantina, ipoxan-na, guanina, colina e *nevrina, jecorina, acido fosfo-licerico, lecitine, cerebrina, acido lattico, acido pal-itico* e *acidi grassi volatili, materie minerali* e rincipalmente *fosfato potassico* e *cloruri*. *Leucina* e *rea* in casi patologici. La *tirosina* non vi si trova mai.

Thudicum (1896) dalla materia cerebrale ha ot-enuto una sostanza detta *frenosina:* $C^{41}H^{79}NO^{8}$ (?) ulla cui natura e composizione vi è molta in-ertezza.

Secondo Brieger la *neuridina:* $C^{5}H^{14}N^{2}$, che pare na diamina, non venefica, si trova non solo fra i rodotti della putrefazione della carne e della gela-ina, ma anche normalmente nel cervello e nel giallo l'ovo.

La quantità di acqua e di materia solida nelle arie parti del tessuto nervoso è la seguente:

		Acqua	Residuo solido
Cervello	Sost. grigia	82-88	18-12
	Sost. bianca	64-75	36-25
Midollo		66	34
Nervi		70-80	30-20

Riguardo le proporzioni dell'acqua si hanno i dati seguenti:

Cervello di		Sostanza bianca	Sostanza grigia
Bue (Pietrowsky) .		68,35	81,60
Uomo (Birkner) . .		67,86	84,97
» (Bibra) . .		69,19	83,67
» » . .		63,54	88,22
» (Bourgoin):			
7 analisi	*maximum*	73,85 *min.*	82,25
	minimum	72,93 *max.*	84,74

Secondo le analisi di Halliburton eseguite sul sistema nervoso di vari animali si ha la media generale seguente:

		Acqua	Residuo secco
Cervello	Sost. grigia	83,5	16,5
	» bianca	69,9	30,1
Cervelletto		79,8	20,2
Midollo cervicale . .		72,5	27,5
» dorsale . . .		69,7	30,3
» lombare . .		72,6	27,4
Nervo sciatico . . .		61,3	38,7

Medie generali di questa natura non hanno importanza.

Weisbach ha determinato il contenuto in acqua delle diverse parti del cervello e in diverse età e sesso (A uomo, B donna):

	20-30 anni		30-50 anni		50-70 anni		70-94 anni	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Sostanza bianca del cervello	695,6	682,9	683,1	703,1	701,9	689,6	726,1	722,0
» grigia	833,6	826,2	836,1	830,6	838,0	838,4	847,8	839,5
Circonvoluzioni (giri)	784,7	792,0	795,9	772,9	796,1	796,9	802,3	801,7
Cervelletto	788,3	794,9	778,7	789,0	787,9	784,5	803,4	797,9
Ponte di Varolio	734,6	740,3	725,5	722,0	720,1	714,0	727,4	724,4
Midollo allungato	744,3	740,7	732,5	720,8	722,4	730,6	736,2	736,7

Il cervello secondo Petrowsky ha la composizione seguente:

	1000 gr. di sostanza grigia	1000 gr. di sostanza bianca
Acqua	816,04	683,51
Residuo secco . .	183,96	316,49
P. 100 di *residuo secco:*		
Album. mat. collag.	55,37	24,72
Lecitina	17,24 (1)	9,90
Colesterina e grassi .	18,68	51,91
Cerebrina	0,53	9,58
Materie insolubili nel-l'etere	6,71	3,34
Sali	1,45	0,57

(1) A pag. 230 abbiamo dato la quantità seguente di lecitina nel cervello:

Sostanza bianca	11,00
» grigia	2,50

Riguardo le differenze fra la sostanza bianca e la grigia si dànno pure le analisi seguenti di Baumstark:

	A Sostanza bianca	B Sostanza grigia
Acqua	695,35	769,97
Materie solide . .	304,65	230,03
Protagone. . . .	25,11	10,80
Albumina insolubile e altre sostanze insolub.	50,02	60,79
Colesterina libera .	18,19	6,30
» combinata .	26,96	17,50
Nucleina	2,94	1,99
Neurokeratina . .	18,93	10,43
Materie minerali . .	5,23	5,62

Sostanza bianca secca	9,90
» grigia secca	17,24

I due primi dati sono in contraddizione cogli altri due; i primi sono stati tolti dal Lambling, *Chimie*

Giuseppina Chevalier (1886) analizzò la sostanza del nervo ischiatico e la materia *disseccata* aveva la composizione seguente:

Cerebrina	5,18
Lecitina	14,80
Colesterina	5,61
Acidi grassi	54,18
Materie albuminoidi	16,89
Neurilemma ed altre sostanze solubili nella soda	1,90
Neurokeratina	1,40

Bibra già da lungo tempo osservò che le parti del cervello più ricche in materia grassa o in prodotti solubili nell'etere, contengono meno acqua:

	Acqua %	Sostanze solubili nell'alcol e nell'etere
Sostanza bianca del cervello	64-75	15-19
Sostanza grigia del cervello	82-88	5-6,5
Midollo spinale	66	25

Le sostanze solubili nell'alcol-etere sono costituite per circa un terzo da *colesterina* con piccole quantità di grassi neutri, e di *lecitine* nella proporzione di 3-4 % del peso della polpa cerebrale (Bibra); queste lecitine sono relativamente più abbondanti nella materia bianca che ne contiene sino a 11 %.

I corpi solubili nell'etere (grassi, ecc.) sono:

Sostanza grigia	3,4
Sostanza bianca	16,5

Sostanze albuminoidi. — Nella sostanza *secca* del tessuto nervoso troviamo le proporzioni seguenti di materie albuminoidi:

Sostanza grigia	51 %
Sostanza bianca	33 »
Cervelletto	42 »
Midollo	28-33 »
Nervo sciatico	29 »

Per la materia *fresca* si ha:

Sostanza bianca	10 %
Sostanza grigia	7-9 »
Nervi	8 »

Come si vede le materie albuminoidi costituiscono circa la metà dei componenti solidi della sostanza grigia, il terzo circa per la sostanza bianca ed i nervi.

Le materie albuminoidi del tessuto nervoso sono imperfettamente conosciute; pare siano delle globuline, con delle nucleine specialmente nella sostanza grigia, e della neurokeratina.

Sarebbero almeno tre le vere materie albuminoidi: una in parte solubile nella soluzione di cloruro di sodio al 10 % e simile alla miosina, l'altra solubile in acqua e coagulabile a 74° e sarebbe la *sieroalbumina*, la terza precipita coll'acido acetico ed è simile alla caseina.

Secondo Halliburton: vi è una α neuroglobulina (?) coagulabile a 46°; β neuroglobulina (?) coagulabile a 70°-75°; nucleoalbumina (?) o una terza globulina coagulabile a 56°-60° e non vi si trovano peptoni, nè proteosi, nè miosina, nè albumina. Noi mettiamo molto in dubbio l'esistenza di questi tre proteici che si distinguono solamente pel punto di coagulazione.

Nucleina del cervello. Neurokeratina. — Quando si è esaurito il cervello successivamente con acqua, alcol ed etere si ha un residuo insolubile che è circa 15-20 % del peso delle materie totali e che contiene 2,93 % di solfo e 1,6 % di ceneri. Questo residuo fatto digerire a lungo col succo gastrico fornisce alla sua volta un residuo insolubile che è una miscela di nucleina solubile nella soda e di neurokeratina (1,4 %) (Baumstark).

100 p. di sostanza fresca contengono:

	Grigia	Bianca
Nucleina	0,20	0,29
Neurokeratina	1,04	1,89

Riguardo la nucleina, Jaksch ne trovò gr. 3 in un cervello di un giovane di 16 anni, e Geoghagen in 4 analisi trovò come media, nella polpa cerebrale 1,4 ‰ di nucleina.

Jaksch estrae la nucleina nel modo seguente:

La polpa cerebrale si fa digerire più giorni con alcol concentrato poi con etere e poi con alcol bollente. Il residuo si fa digerire per 48 ore con succo gastrico artificiale. Poi il residuo si scioglie in soda

des liquids et des tissus de l'organisme, 1893, pag. 569, e gli altri due dalle analisi di Petrowski.

Forse nel primo caso vi è errore di stampa e si deve intendere:

Sostanza grigia	11,00
» bianca	2,50

Anche da altre analisi pare dimostrato che la sostanza grigia contiene molto più lecitina che non la sostanza bianca. Secondo Alexander (1891) la sostanza grigia fresca del cervello conterrebbe circa il doppio di lecitina che non la sostanza bianca. Egli ne trovò 3,17 %; ma non sappiamo con quale metodo analitico ha fatto quelle ricerche. È certo però che mancano delle analisi esatte su questo punto, specialmente dopo la scoperta della *jecorina* nel cervello, la cui presenza, essendo una sostanza fosforata, può essere causa di errori.

Manca inoltre un esame comparativo fra le proprietà e la composizione delle lecitine contenute nella sostanza bianca e nella sostanza grigia. Sono ricerche molto delicate, e purtroppo non tutti coloro che hanno estratta o dosato la lecitina nel cervello od altri organi sono pratici di analisi chimica.

diluita e si precipita con HCl e si lava con acqua e alcol (Jaksch):

C . . . . =	50,5	50,6
H . . . . =	7,8	7,4
N . . . . =	13,15	13,21
P . . . . =	2,1	1,71

Non contiene solfo, dà la reazione del biuret ma non dà reazione col reattivo di Millon.

La nucleina del cervello pare la più povera in fosforo.

Colesterina e grassi. — Abbiamo già visto più sopra come abbonda la colesterina nel cervello; questa sostanza si trova sempre in tutte le parti dell'organismo ove sono le nucleine e le lecitine. Essa costituisce circa il terzo dell'estratto etereo-alcolico del cervello. Il cervello dell'uomo ne contiene 7,7-11,5 ‰ (Flint).

I grassi e la colesterina sono più abbondanti nella parte bianca che nella parte grigia; di questa miscela solubile nell'etere la sostanza *bianca* ne fornisce 16,5 % e la *grigia* 3,4 %. Le sostanze estraibili dall'etere e dall'alcol pare siano diminuite nel cervello degli alienati.

Già da lungo tempo si è ammesso che la colesterina sia un prodotto di decomposizione della sostanza nervea; il sangue infatti della carotide ne contiene gr. 0,97 per litro ed il sangue della giugulare 1,54 per litro (Flint).

Materie estrattive. — Le così dette materie estrattive sono simili a quelle contenute nei muscoli; cioè: xantina, acido urico, inosite, acido lattico, ecc. L'acido lattico che trovasi nel cervello non è però l'acido sarcolattico attivo ma è l'acido lattico ordinario di fermentazione, inattivo.

La leucina e l'urea, non vi si trovano nello stato normale; solamente in casi patologici. Frerichs e Städeler trovarono la leucina nel cervello di un individuo morto per atrofia acuta del fegato.

La *leucina* esiste, secondo W. Müller, normalmente nel cervello di bue; si osserva nel cervello umano in casi di sifilide, tubercolosi, reumatismo articolare, delirium tremens e malattia di Bright (Neukomm). L'*urea* pure fu trovata in casi di malattia di Bright e di sifilide (Neukomm) e in un colerico (Voit).

Nè allo stato normale nè in condizioni patologiche si trova mai la tirosina nel cervello.

La inosite fu trovata nel cervello da W. Müller; in quello di bue se ne trova 0,1-0,8 ‰. W. Müller da 25 chilogr. di cervello di bue ha estratto gr. 0,6 di acido urico, e 0,5 ‰ di acido lattico. Egli inoltre trovò 0,025 ‰ di creatina nel cervello umano.

Materie minerali. — La sostanza nervosa allo stato fresco contiene 0,2-1 % di materie minerali. Però è da osservare che i vecchi dati che si hanno intorno la quantità e composizione delle materie minerali del cervello sono in gran parte erronei per il modo con cui erano preparate le ceneri. Si incenerìva direttamente la materia da esaminare; ma in questo caso si forma anche molto acido fosforico che proviene dalle lecitine e questo acido fosforico non solamente aumenta l'acido fosforico dei fosfati ma agendo sui cloruri ne sviluppa acido cloridrico e da ciò una perdita.

Geoghagen evitò queste cause di errore estraendo la materia cerebrale con etere e con alcol poi facendo la calcinazione insieme a carbonato di bario (1).

Geoghagen fece le 4 analisi complete seguenti:

	Quantità di sostanza analizzata (2)			
	I. 600 gr.	II. 500 gr.	III. 500 gr.	IV. 500 gr.
Cl	0,720	0,215	0,660	0,532
PO^4	0,843	0,478	1,008	6,696
CO^2	0,478	0,122	0,274	0,165
SO^4	0,136	0,051	0,068	0,066
$FePO^4$	0,006	0,048	0,049	0,016
Cu	0,003	0,010	0,007	0,011
Mg	0,010	0,034	0,030	0,036
K	0,978	0,290	0,889	0,760
Na	0,601	0,225	0,557	0,390
	3,775	1.483	3,542	8,672

Questi numeri riferiti a p. 1000 di cervello e calcolati nelle varie forme saline diventano:

	I.	II.	III.	IV.
K^2SO^4	0,411	0,184	0,246	0,218
KCl	2,524	0,904	2.776	2,038
K^2HPO^4	0,266	0,052	0.472	0,534
$Ca^3(PO^4)^2$	0,013	0,052	0,036	0,056
$MgH(PO^4)^2$	0,084	0,340	0,300	0,360
Na^2HPO^4	1,752	0,824	2.212	1,148
Na^2CO^3	1,148	0,392	0.440	0,748
CO^2 rest.	0,082	—	—	0,004
Na rest.	—	0,034	0,064	—
$FePO^4$	0,010	0,096	0,048	0,016

(1) Il metodo di Geoghagen è ampiamente descritto da Albertoni nel *Compl. e Suppl. all'Enciclopedia Chimica*, vol. II, pag. 240.

(2) Questi dati sono disordinatamente riprodotti in vari Trattati.

fosforo de

$C^{70}H^{140}N^2$

$C^{70}H^{138}N^2O^{12}$

polvere

centra. Inolt

dicol caldo

acido

e la ceresi

molecole di

stearico da Thud

trovano pure ne

Baeyer ha estr

ina: $C^5H^{15}NO^2$

secondo le

altra o una n

mente la *neurina*

della sostanza

— S conosce ancora

anche che subisc

muscolare e intellet La

aumento nella

delle *materie estrattive*

contengono: *acido*

creatina, inosite,

imperfettamente stud

il lavoro intellettu

di materia albuminoide e

Ma secondo Speck

lavoro intellettu

nel lavoro cerebrale

alini relativamente

totale non aumenta

1853).

— Alle volte si trovano

queste sono formate

ecc. John trovò in

di fosfato di calcio e di

organica. Morin trovò

della colesterina, del

fosfati terrosi. Eguali

una concrezione cere-

È un'analisi

70,0

11,5

= 2,2

cérébrale et la compo

Soc. Chim., 1868 [2], t. X.

1868.

(2), t. XIV, pag. 88.

difficile e lunga. Il metodo di Baumstark (1) è forse l'unico che permetta la separazione dei principii immediati in gruppi distinti.

Non possiamo descriverlo e rimandiamo alla memoria originale.

Usi. — Il cervello è una buona materia alimentare. In commercio trovasi il *cerebrum exsiccatum pulv.* preparato col cervello di vitello.

Questo prodotto è usato da medici inglesi e americani contro la neurastenia.

Colla sostanza fresca cerebrale (sostanza grigia) si prepara un estratto (*Liquor cerebri sterilisatus*) che si adopera per iniezioni sottocutanee. Preparati inglesi fatti colla sostanza cerebrale sono la *cerebrina alpha* e *cerebrinina*.

Testicoli. Liquido testicolare di Brown-Séquard. — I testicoli sono gli organi da cui si secerne lo sperma. Il testicolo è formato da un parenchima molle, racchiuso in una cassula fibrosa detta *tunica albuginea*, dalla cui interna superficie partono un gran numero di sepimenti che dividono la cavità del testicolo in molte loggie ove sono contenuti dei lunghi tubi epiteliali detti *tubi seminiferi* il cui epitelio è formato da più strati di cellule speciali da cui traggono origine gli spermatozoi dello sperma.

Il tessuto dei testicoli contiene: delle materie albuminoidi (sieroalbumina, globuline, nucleoalbumine); della creatina, xantina e ipoxantina, adenina, guanina, spermina, acido fosfoglicerico, lecitina, colesterina, grassi, inosite, glicogeno.

I testicoli del toro contengono oltre ai composti precedenti anche della leucina, della tirosina e della creatina (Treskin).

Dopo le esperienze di Brown-Séquard si è dato da alcuni grande importanza all'*estratto acquoso testicolare* che si denomina anche *liquido testicolare* o *liquido orchitico*; pare abbia una notevole azione tonica sui centri nervosi dovuta secondo alcuni ai fosfoglicerati, secondo altri alla spermina.

Per preparare questo *estratto* di Brown-Séquard è buono, secondo D'Arsonval (1893), il metodo seguente usato nel laboratorio di Medicina nel Collegio di Francia; operando con ogni cura asetticamente, si tolgono i testicoli di un animale, e di preferenza del toro, si tagliano in cinque o sei fette e si fanno macerare, in luogo fresco, colla glicerina; 1 litro di glicerina per chg. 1 di testicolo. Dopo 24 ore di macerazione, si aggiunge dell'acqua salata al 5 %, circa la metà della glicerina impiegata; dopo aver ben rimescolato, si lascia macerare ancora per mezz'ora. Si filtra prima per carta poi attraverso la candela di porcellana.

Il liquido orchitico che così si ottiene si mette in boccie sterilizzate prima coll'acqua bollente e si chiudono poi con turaccioli pure sterilizzati. In questo modo si conserva per più mesi senza alterarsi.

Secondo Tarckanoff e Maximowitsch l'estratto testicolare di Brown-Séquard contiene molta spermina alla quale Poehl attribuisce una grande (?) importanza fisiologica. L'analisi di un liquido testicolare titolato a $^1/_{10}$, secondo le indicazioni di Brown-Séquard, conteneva:

Siero albumina e fibrina	0,026 %
Emialbuminosi e peptone	0,060 »
Nucleina e lecitina	0,810 »
Grassi e colesterina	0,004 »
Ceneri	0,138 »
Acido fosforico	0,046 »

Inoltre Poehl vi trovò la guanina, l'adenina, la creatinina e la spermina, solamente con reazioni qualitative. Noi abbiamo riportato l'analisi precedente senza avere in essa nessuna fiducia; sino la terza cifra decimale % in analisi di questa natura!

Sperma. Cristalli di Charcot-Schreiner. Ricerca delle macchie di sperma. — In certi casi è assai importante poter stabilire se certe macchie che trovansi su tessuti sono vere macchie di sperma o no. È dunque necessario conoscere questo liquido, anche perchè l'estratto di testicolo è da molti anni usato in Medicina (liquido di Brown-Séquard).

Lo sperma (da σπέρμα, seme) è il liquido che si secerne dai testicoli; è un liquido omogeneo filante, incoloro o biancastro, neutro o lievemente alcalino. Questo liquido nel suo percorso durante l'eiaculazione sino all'estremo dell'uretra si mescola coi liquidi di secrezioni accessorie quali sono i prodotti della secrezione delle vescicole seminali, della prostata e delle glandole del Cowper.

Lo sperma misto quale è eiaculato è un liquido filante, viscoso, biancastro, con piccole masse (*ilots*) opache bianche, di odore speciale che ricorda il glutine fresco, sapore salato. Ha reazione neutra o lievemente alcalina; però nel toro benchè il testicolo abbia reazione alcalina lo sperma è acido. Lasciato all'aria diventa prima gelatinoso poi si fluidifica di nuovo, finalmente per evaporazione spontanea lascia un residuo bianco, friabile, che rende ruvido il pannolino su cui sta una macchia di sperma.

Osservato al microscopio lo sperma dell'adulto dimostra di contenere un immenso numero di piccoli corpuscoli detti *spermatozoidi* o *filamenti spermatici* o anche *nemaspermi* (da νῆμα, *filo*) che si muovono in un liquido. I corpuscoli o filamenti spermatici (che furono denominati anche *animaletti spermatici*) furono scoperti da uno studente di Danzica, L. Hamm, nel 1667, e descritti la prima volta da Leeuwenhoek, poi studiati anche da Prévost e Dumas. Gli spermatozoidi costituiscono la parte essenziale dello sperma

(1) *Zeits. für physiol. Chem.*, 1885, t. XII.

cioè l'elemento fecondatore come già dimostrò lo Spallanzani.

La figura 213 rappresenta gli spermatozoidi dell'uomo visti con un ingrandimento di 570 diametri: 1, 2 la testa vista di faccia; 3 la testa di profilo; 4 è lo spermatozoa del toro, visto a 450 diametri: *a* è la testa, *b* segmento medio e *c* filamento caudale (Kölliker).

Quando si trattano gli spermatozoidi con varî reattivi si vede che nelle diverse loro parti si comportano diversamente; coi reattivi coloranti ad esempio la testa si colora molto, mentre poco si colora il segmento medio e quasi nulla la coda; coll'acido

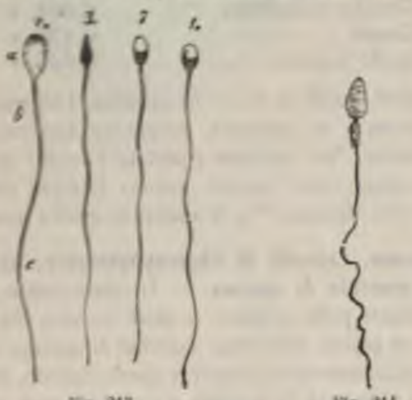


Fig. 213. Fig. 214.
Figg. 213 e 214. — Spermatozoidi dell'uomo.

acetico la testa prende un aspetto più netto, più spiccato, mentre il segmento medio o corpo si gonfia un poco e diventa più trasparente come si vede nella figura 214. Si distinguono dunque nello spermatozoide tre parti: la *testa* o *segmento cefalico*, il *corpo* o *segmento medio* e il *segmento caudale* o *coda*. Questo segmento caudale ha un movimento ondulatorio che imprime allo spermatozoa un movimento progressivo. La temperatura sotto 0° oppure sopra 53° o i liquidi acidi impediscono il movimento degli spermatozoidi.

La figura 215, tolta dal Duval, rappresenta gli elementi dello sperma eiaculato; *a* spermatozoidi, *b* cellule epiteliali pavimentate, *c* leucociti (globuli bianchi o cellule migratrici), *d* cristalli di fosfato di magnesio. Alle volte si vede uno spermatozoa che incontra nel suo tragitto un grosso cristallo, lo urta con violenza, lo sposta e gli imprime un movimento di rotazione.

I cristalli *d* sono, piuttosto che di fosfato di magnesio, di fosfato ammonico-magnesico. Secondo altri questi cristalli che alle volte sono grossissimi, isolati o messi a croce, sarebbero formati da *fosfato di spermina* combinato con *fosfato di calcio*.

Quando si lascia lo sperma a sè per 24 o più or si osservano due specie di cristalli, taluni costituit da fosfato ammonico-magnesico e sono quelli sovra descritti (1) e comparirebbero più tardi, ed altri cri stalli che hanno l'aspetto rappresentato dalla fi gura 216 e sarebbero cristalli costituiti, pare, da fosfato di una base detta *spermina*. Sulla natura questi cristalli si hanno dati assai contradditori; fu rono descritti da Charcot e Robin (1853), da Leyde e da Neumann e si dissero *cristalli di Charcot* o *Charcot-Leyden* o *di Charcot-Neumann*; furono os servati anche da Böttcher (1865) e si dissero *sperm cristalli di Böttcher*. Furono poi trovati nello sperm disseccato da Schreiner (1878) e si dissero anch *cristalli di Schreiner*; secondo Schreiner sono prism od aghi, insolubili nell'alcol, etere e cloroformi poco solubili nell'acqua anche calda, solubili faci mente negli acidi, negli alcali e nell'ammoniaca verso 100° si colorano in giallo e a 170° fondon scomponendosi. Secondo Schreiner sarebbero costi tuiti da fosfati di spermina ed avrebbero la compo sizione: $(C^2H^5N)^2H^3PO^4$. Altri considerano ques cristalli come un fosfato doppio di calcio e di spermina

$$\left.\begin{array}{l} CH^2.NH.CH^2.H \\ | \\ CH^2.NH.CH^2.H \end{array}\right\} Ca \begin{array}{l} \diagup PO^4 \\ \diagdown PO^4 \end{array}$$

cioè come un *fosfato di calcio-di spermina*.

I cristalli di Charcot-Schreiner furono trovati d Bizzozzero, da Perroncito, da Leichtenstern e d altri nelle feci di individui affetti da parassiti intesti nali (anchilostoma duodenale, anguillule, tenia, ecc.) I cristalli di Charcot non scompaiono dalle feci s non quando i vermi intestinali sono completament espulsi. Questi cristalli oltre che alla forma si rico noscono perchè sono facilmente solubili tanto neg acidi quanto negli alcali.

Charcot li aveva già trovati nel sangue dei leu cocitoemici. Furono trovati questi cristalli nell vecchie preparazioni anatomiche, nel fegato, nell milza, ecc.

Nel 1891 Leyden fece notare la correlazione ch vi è tra la comparsa nell'organismo delle cellule eo sinofile e dei cristalli Charcot-Schreiner; si accom pagnano sempre nel midollo delle ossa, nella milz e nel sangue leucemico, cioè ove è un accumulo globuli bianchi.

Il liquido nel quale stanno gli spermatozoi e ques cristalli, contiene molte sostanze; delle materie albu minoidi quali la *albumina*, *mucina*, *propeptone*, *a buminati alcalini*, della *lecitina*, *protagone*, *nuclein* (Miescher), della *cerebrina*, *guanina*, *ipoxantina* *colesterina*, *grassi*, *materie minerali*, ecc.

(1) Il primo ad osservare che lo sperma lasciato a sè deposita dei cristalli prismatici fu Vauquelin; li credette di fosfato di calcio; Berzelius invece ritenne più probabile fossero di fosfato ammonico magnesico.

Fig. 215. — Elementi dello sperma umano eiaculato.

Fig. 216. — Cristalli di Charcot o di Böttcher.

Gobley trovò nel seme latteo del *carpio* le sostanze seguenti:

Acqua	74,80
Albumina e materie simili	20,24
Lecitina	1,05
Cerebrina	0,21
Colesterina	0,16
Oleina e margarina	2,12
Materie estrattive	0,36
NH^4Cl / Sali alcalini / Solfati	0,60
Fosfati	0,52

Vi è grande analogia di composizione colla sostanza cerebrale.

Infatti Kossel e Freitag (1892) trovarono nel seme dello storione un cerebrosside che somiglia molto alla cerebrina.

Miescher in p. 100 di materia organica del liquido seminale del *salmone* trovò:

Nucleina	48,68
Protamina	26,76
Materie albuminoidi	10,32
Lecitina	7,47
Colesterina	2,24
Grassi	4,53

La *protamina*: $C^9H^{21}N^5O^3$ che secondo Miescher è caratteristica dello sperma di salmone sarebbe combinata colla nucleina.

Secondo Piccard la *protamina* ha la formola:

$$C^{16}H^{33}(OH)^2N^9O^4,$$

diversa molto da quella di Miescher.

Secondo le vecchie analisi lo sperma contiene:

	Uomo	Cavallo	Toro
Acqua	90,0	81,9	82,2
Residuo secco	10,0	18,0	17,7
Spermatina e materie estrattive	6,0	16,4	15,0
Grassi	—	—	2,1
Sali	4,0	1,60	2,5
	Vauquelin	Kölliker	

La spermatina (1) è considerata da lungo tempo come una materia albuminoide caratteristica dello sperma. La spermatina è una specie di mucina, una nucleoalbumina, che è solubile nell'acqua, non coagulabile dal calore ma che precipita coll'alcol e col ferrocianuro e l'acido acetico, ed il precipitato si ridiscioglie in un eccesso di acido organico.

Nello sperma del carpio (I) e nel testicolo del toro (II) Schiendler (1889) trovò, in p. 100 di sostanza secca:

(1) John trovò nello sperma questa sostanza che Berzelius denominò *spermatina;* secondo Berzelius la spermatina non è sciolta nello sperma, ma solamente rigonfiata come il muco, e dopo l'emissione diventa solubile e non si coagula per ebollizione. Anche ora poco si sa sulla vera natura di questa sostanza.

	I.	II.
Adenina	2,27	—
Ipoxantina	0,31	0,28
Xantina	0,36	0,23
Guanina	—	0,18

Queste sostanze pare provengano dalla scomposizione della nucleina. La nucleina dello sperma ha, secondo Miescher la formola: $C^{29}H^{48}N^{9}P^{3}O^{22}$. Lo sperma del toro secondo Miescher contiene anche 4 % di solfo.

Macchie di sperma. — Lo sperma comunica al tessuto una certa ruvidezza; le macchie sopra tela sono sottili, giallastre o quasi bianche o anche gialle; sui tessuti colorati sembrano biancastre; hanno contorno irregolare ma ben definito, ben delimitato. Esaminate contro luce sembrano trasparenti. I luoghi della biancheria che portano macchie di sperma sono alquanto induriti in quei punti, come da colla e la macchia passa da una parte all'altra quando il tessuto non sia troppo grossolano. Se sono in certa quantità inumidite mandano un certo odore caratteristico dello sperma.

Trattate con acqua si sciolgono dando un liquido gommoso. Questo liquido filtrato, precipita in bianco coll'acqua di cloro, coll'alcol, coll'acetato di piombo; non coagula col calore.

Tagliando la tela ove sono le macchie, levando i pezzetti che le contengono, si stendono questi su lamina di vetro sulla quale furono deposte due o tre goccie d'acqua. Lo sperma nel rammollirsi si gonfia; si dilacera allora con gli aghi operando con grande precauzione, e si osserva al microscopio (350-500 diametri) cercando gli spermatozoi. Si aggiunge un poco di acqua jodata. Bisogna vederne qualcuno intero per esser certi; in maggiore abbondanza si osservano la testa e la coda separate.

È bene fare prima un saggio con una macchia di vero sperma.

Secondo Robin per svelare la presenza degli spermatozoidi si può procedere nel modo seguente: si fa imbevere per capillarità il pezzettino di stoffa colla macchia, con acqua contenuta in una capsulina; dopo 20 minuti a 1 ora secondo che la macchia è recente o vecchia, la macchia si rigonfia e riprende l'acqua che aveva perduta; colla punta di uno scalpello se ne piglia una piccola porzione che si esamina al microscopio (diametri 500-600); si vedranno spermatozoidi rotti e interi. Aggiungendo un poco di acido acetico che scioglie il muco, i corpuscoli spermatici si veggono meglio.

Oltre a questi corpuscoli si potranno vedere dei filamenti della stoffa, dell'amido, delle cellule epiteliali, dei cristalli di fosfato ammonico-magnesico, ecc.

Louguet (1878) ricerca gli spermatozoidi basandosi sulla colorazione della loro testa col carminio. Si stacca la stoffa colla macchia che si suppone di sperma si immerge in una piccola quantità di acqua colorata con poche goccie (goccie 5-6 per cm^3 5 di acqua) di soluzione ammoniacale di carminio. Si lascia macerare 3-4 giorni, si dilacera la stoffa con gli aghi e si esamina al microscopio tenendo il preparato immerso nella glicerina. Attorno alle fibrille vegetali non colorate e rifrangenti si vedono gli spermatozoidi completi colla testa colorata in rosso vivo e la coda incolora. Gli altri elementi istologici dello sperma conservano i loro caratteri. Alcune volte lo sperma può apparire normale ma non contenere spermatozoidi nè essere filante.

Secondo Florence si può distinguere lo sperma umano da altri sperma mediante la formazione di cristalli rossi col joduro di potassio jodurato. Secondo il dott. E. Di Mattei questa reazione non è caratteristica dello sperma umano.

Spermina. — Abbiamo già visto come nel 1878 Schreiner trovasse nello sperma umano fresco una base: $C^{2}H^{5}N$ che denominò *spermina*, allo stato di fosfato cristallizzato. Questo fosfato o cristalli di Schreiner, si trovano anche nell'alcol che ha servito a conservare i pezzi anatomici.

La spermina libera, pare cristallizzata, ha reazione alcalina energica, è solubile nell'acqua e nell'alcol, non nell'etere. Attira l'anidride carbonica e l'acqua. La soluzione acquosa precipita col tannino e cogli acidi fosfotunstico e fosfomolibdico.

Il *cloridrato:* $C^{2}H^{5}N.HCl$ è in prismi solubilissimi nell'acqua, quasi insolubili nell'alcol e nell'etere.

Il *cloroaurato:* $C^{2}H^{5}N.HCl.AuCl^{3}$ è in tavole di color giallo d'oro, solubili nell'acqua, alcol ed etere.

Il *fosfato:* $[C^{2}H^{5}N]^{2}H^{3}PO^{4} + 3H^{2}O$ è in prismi o in aghi insolubili nell'alcol, nell'etere, nel cloroformio, nelle soluzioni di cloruro di sodio, poco solubile nell'acqua fredda, solubile facilmente negli acidi e negli alcoli. Questi cristalli si colorano in giallo verso 100° e fondono a 170° decomponendosi.

I cosidetti cristalli di Charcot, o Charcot e Robin o di Schreiner si trovano anche nel sangue, negli sputi, ecc.

Si era ammesso che la *spermina* avesse la formola doppia: $(C^{2}H^{5}N)^{2}$ e fosse identica colla *piperazina* o *dietilenediamina:* $C^{4}H^{10}N^{2}$, ma ciò non è. Majert e A. Schmidt confrontarono la piperazina con un campione della spermina di Schreiner e trovarono che sono diverse.

I due alcaloidi si rassomigliano nell'odore e per la volatilità col vapore d'acqua; ma il fosfato di spermina cristallizza in piramidi riunite a rosetta, mentre il fosfato di piperazina è in lamelle di apparenza quadratica. Il jodobismutato di spermina è in lamelle rettangolari ranciate, il jodobismutato di piperazina è in prismi di color rosso granato riuniti a stelle.

Secondo Poehl la spermina avrebbe la composizione: $C^5H^{12}N^2$; formola che si deve accettare con tutta riserva (1). Egli l'estrae dai testicoli o dalle glandole prostatiche dei giovani buoi o cavalli, dilacerati ed esauriti con acqua acidulata; il liquido sbarazzato dalle materie albuminoidi per ebollizione si tratta con acido fosfotunstico. Il precipitato di fosfotunstato di spermina, sospeso in acqua si decompone con barite; il liquido filtrato evaporato a secco dà un residuo che si esaurisce con alcol assoluto. Distillato l'alcol rimane la spermina che si purifica precipitandola di nuovo coll'acido fosfotunstico e decomponendo colla barite, come sopra.

La spermina secondo Poehl è un liquido sciropposo incoloro e inodoro, alcalino, solubile in acqua e nell'alcol; insolubile nell'etere.

Forma dei sali ben cristallizzati. Se nella soluzione acquosa di spermina si introduce del cloruro d'oro e della polvere di magnesio si sviluppa odore di sperma.

Il *cloridrato* cristallizza in lamine, il *jodobismutato* in cristalli microscopici di color rosso rubino. Il *cloroaurato:* $C^5H^{12}N^2.2(HAuCl^4)$ ed il *cloroplatinato:* $C^5H^{12}N^2.2HCl.PtCl^4$ sono cristallizzati. Il fosfato di spermina è identico ai cristalli di Charcot.

Secondo Poehl la spermina produce per azione catalitica delle ossidazioni analoghe a quelle della spugna di platino senza che essa si modifichi nelle proprietà nè nella quantità. Una soluzione del suo cloridrato a $^1/_{10\cdot000}$ messa in presenza di polvere di magnesio e addizionata di alcune goccie dei cloruri d'oro, di platino, di rame, di mercurio, determina la formazione di magnesia gelatinosa con sviluppo di idrogeno e dell'odore di sperma. Inoltre, sempre secondo Poehl, la spermina fa comparire la colorazione azzurra della resina di guaiaco in contatto di una traccia di sangue. Secondo Poehl la spermina ha una grande importanza nelle ossidazioni dell'organismo. Essa trovasi diffusa nell'organismo e l'avrebbe trovata nel sangue nelle tiroide, nel timo, milza, pancreas, ovaie, ecc. come elemento normale. Sarebbe quindi anche nell'organismo femminino.

Noi non sappiamo quanto di esatto vi sia in tutte le ricerche fatte sull'azione della spermina nell'organismo; sotto il riguardo chimico le esperienze di Poehl non furono ancora controllate; almeno su molti punti, restano dei dubbi. Secondo Poehl la spermina e quindi i cristalli Charcot, Robin, Schreiner, sarebbero un prodotto della decomposizione delle cellule eosinofile cioè di elementi anatomici ricchi in nucleina. Ma, dalle nucleine si è ottenuta la spermina? (2).

Ovaje, Ovarina, Ooforina od ovoforina. — Le ovaje sono gli organi generatori della femmina. Sono formate da uno stroma di tessuto connettivo la cui parte periferica è ricca di piccole cavità che contengono le *vescicole del Graaf* che sono gli elementi principali di questi organi. La vescicola o follicolo del Graaf contiene l'uovo od ovulo ed una cavità contenente un liquido albuminoso. Nel lato del follicolo che corrisponde alla superficie dell'ovaja le cellule dell'epitelio si accumulano e formano il *disco ooforo* (*discus oophorus*) nel centro di questo è si-

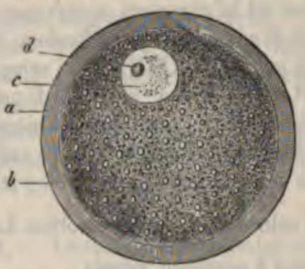


Fig. 217. — Ovulo del coniglio.

tuato l'ovulo. L'ovulo è una vera cellula, anzi è il tipo perfetto della cellula: è formato da una membrana esterna detta *chorion*, una massa protoplasmatica detta *vitello* (*vitellus*) e un *nocciolo* (*vescicula germinativa* del Purkinie) che contiene il *nucleolo* o *macchia germinativa*.

La figura 217 rappresenta l'ovulo del coniglio a maturità: *a* è la membrana vitellina o zona pellucida; *b* vitello o protoplasma della cellula; *c* la vescicola germinativa o nucleo del Purkinie; *d* macchia germinativa o nucleolo del Wagner.

Ogni ovaia contiene 30-100 follicoli capaci di essere fecondati.

Alla superficie dell'ovaia si trovano i *corpi gialli* (*corpora lutea*), che rappresentano le cicatrici formate dalle vescicole di Graaf rotte e rimaste dopo l'espulsione dell'ovulo durante la mestruazione. Contengono una sostanza gialla detta *luteina*.

Ogni ovulo fecondato costituisce l'uovo da cui trae origine un altro individuo della stessa specie oppure serve come alimento.

In commercio trovasi l'*ovariinum siccatum pulv.*

(1) Diede anche la formola: $C^{10}H^{26}N^4$.

(2) Nessun chimico ha fino ad ora confermato le ricerche di Poehl, e vi sono molte buone ragioni per metterne in dubbio l'esattezza. Quante ciarlatanate non si sono scritte sulle favolose virtù della spermina Poehl! La cosidetta spermina secondo alcuni medici russi sarebbe una vera panacea universale.

Secondo Fraenkel (1890) la spermina studiata da Poehl era una sostanza impura che conteneva peptoni, forse dell'urea e 67 % di materie minerali.

preparato facendo disseccare le ovaie intere di vacca. Con questo preparato si fanno delle tavolette contenenti ognuna gr. 0,25 di sostanza secca.

L'*ovoforina* od *ooforina* od anche *ovarina*, si prepara dalle ovaie di maiale e di vacca e si mette in commercio sotto forma di tavolette; ogni tavoletta contiene 0,5-0,3 di sostanza. Landau e Mainzer ne hanno vantata la efficacia nell'amenorrea e nei disturbi dell'epoca critica. Questi autori prescrivono una tavoletta di ovoforina tre volte al giorno; più tardi, quando vi ha un miglioramento, tre volte al giorno due e poi una tavoletta. Muret ed altri dicono d'aver avuto buoni risultati in disturbi nervosi, nella clorosi. Tamburini usando le ovaie fresche leggermente cotte ottenne buoni risultati nell'isterismo, ecc.

Barell (1897) ha determinato il jodo nelle ovaie, in altri organi ed in preparati opoterapici commerciali: gr. 10 di sostanza secca si fondono con gr. 20 di Na^2CO^3 e gr. 10 di KNO^3, poi si scioglie il prodotto in cm^3 200 di acqua; cm^3 100 di questa soluzione si acidulano con acido nitrico-nitroso, poi si dibatte con cm^3 10 di tetracloruro di carbonio, ripetendo una seconda volta l'estrazione; la soluzione si titola con soluzione $\frac{N}{1000}$ di iposolfito. La quantità di jodo trovata è piuttosto piccola.

Liquidi ovarici. — Allo stato normale i follicoli di Graaf contengono un liquido, una sierosità, molto acquosa che non contiene muco.

Le *cisti* delle ovaie dànno un liquido giallo o verdastro o anche bruno; il color bruno pare dovuto ad ematina; generalmente questo liquido è torbido, viscoso e filante e contiene una sostanza simile alla mucina detta ***pseudomucina*** o ***metalbumina***. Secondo Oerum, i liquidi delle cisti ovariche hanno il peso specifico 1,010-1,038 e contengono 0,88-10,8 % di materie albuminoidi, quasi sempre 2-5 % e le materie minerali da 0,6 a 0,8 %.

Ovi. — L'ovo di pollo è uno dei migliori alimenti; circa 20 ova equivalgono a ch. 1 di buona carne.

Le ricerche chimiche di Gobley, Parke, Poleck, Lehmann, Scherer, Prévost e Morin, Prévost e Dumas, Jolin, ecc., sull'ovo di pollo e sugli ovi dei diversi animali, sono riassunte nell'***Enciclopedia Chimica***, vol. VIII, pag. 590 e le più recenti ricerche nel *Supplem. Ann.*, 1894, t. X, pag. 418 e nel nostro *Commentario*, vol. II, parte 2ª, pag. 58.

L'albume dell'ovo contiene la ***ovoalbumina*** e la ***ovoglobulina*** insieme all'*ovomucoide* trovato da Mörner e da Zanetti.

3) **Tessuto adiposo**. — Il tessuto adiposo è costituito da cellule rotonde o poligonali piuttosto grosse (mm. 0,055, *mm*. 0,13), piene di sostanza grassa liquida, in forma di gocciolette riunite in una sola che riempie tutta la cellula.

Il tessuto adiposo abbonda in certe parti dell'organismo e scarseggia in altre. Le cellule adipose ordinariamente contengono del grasso liquido trasparente e rifrangente in cui alle volte scorgonsi de- cristalli aghiformi di stearina e di palmitina; dop morte si producono in abbondanza questi cristal

La cellula adiposa consta di una membrana (fig. 218), di un nucleo N immerso in uno stra periferico di protoplasma P, il grasso è rappresentato dalla grossa sfera G e dagli altri piccoli pu

Fig. 218.

Fig. 219.

Figg. 218 e 219. — Cellula adiposa.

neri, che così appaiono per l'azione riduttrice sul l'acido osmico. La figura 219 rappresenta una cellula adiposa isolata dal tessuto connettivo sottocutaneo dopo iniezione interstiziale di nitrato di argento; *m* è la membrana, *n* il nucleo immerso nel protoplasma granuloso *p* e *a* sfera di grasso (Ranvier, ingrandimento 300 diametri). La membrana M di tessuto analogo al connettivo resiste all'acido acetico.

Il tessuto adiposo contiene dell'acqua.

Si può estrarre il grasso dal tessuto adiposo mettendolo in un pannolino e spremendolo entro l'acqua bollente; la materia grassa fusa e leggiera viene alla superficie e dopo raffreddamento solidifica. Questa massa spremuta fra carta abbandona a questa l'oleina che si può poi estrarre dalla carta coll'etere o immergendola nell'acqua calda. Dal residuo rimasto nel pannolino si può estrarre tutto il grasso o coll'etere o col cloroformio, ecc.

Il tessuto adiposo trattato direttamente con una miscela di etere e di alcol caldo lascia come residuo la membrana delle cellule. Come si analizzi il

trasparente che conserva la forma dell'osso. L'osseina così ottenuta non è completamente pura.

L'osseina è insolubile nell'acqua, negli alcali e negli acidi diluiti. Fatta bollire a lungo con acqua o cogli acidi diluiti e meglio con acqua in pentola di Papin si trasforma in *gelatina* o *colla d'ossa*.

Sostanza analoga all'osseina si trova nel tessuto connettivo.

Nelle ossa oltre l'osseina che ne costituisce veramente la trama, si trova una piccola quantità di altri albuminoidi e della nucleina. Nel tessuto spugnoso anche un poco di grasso.

Quando si distillano le ossa entro storte, cioè fuori del contatto dell'aria, l'osseina si scompone e si sviluppano dei gas infiammabili, dell'ammoniaca, delle basi piridiniche, del pirrolo, ecc.; si ha nel distillato quel liquido conosciuto col nome di *olio animale di Dippel;* e rimane nella storta tutta la materia minerale insieme a 10-11 % di carbone finissimo rimasto dalla scomposizione dell'osseina (*nero d'osso* o *carbone d'osso* o *carbone animale*).

Se invece si scalda l'osso all'aria e si calcina, tutta la materia organica brucia e rimane come residuo la materia minerale; si ha ciò che dicesi *cenere d'ossa*, che è bianca, friabile; se si brucia l'osso intero il residuo minerale mantiene la forma dell'osso.

Nella tabella seguente sono rappresentate le analisi di Heintz (1) e Zalewski delle ceneri d'ossa; i componenti sono calcolati secondo i loro joni:

100 parti di cenere d'osso contengono:	Uomo adulto I.	Uomo adulto II.	Uomo adulto III.	Bue	Bue	Montone	Cavia	Tortora
PO^4	53,75	53,87	52,16	53,50	52,98	53,29	53,80	53,69
CO^3	5,44	5,51	7,81	8,45	6,04	5,65	—	7,19
Ca	38,59	38,56	40,13	40,69	38,52	32,52	40,94	39,60
Mg	0,47	0,48	0,29	0,28	0,57	0,58	0,49	0,37
F	1,74	1,58	0,23	0,30	1,89	1,96	—	0,20
Cl	—	—	0,18	0,20	—	—	0,13	—
	Heintz	Heintz	Zalewski	Zalewski	Heintz	Heintz	Zalewski	Zalewski

Crediamo utile a questo proposito riprodurre alcune analisi recenti di A. Carnot che ha studiato la composizione di diverse ossa, specialmente riguardo il loro contenuto in fluore:

	I.	II.	III.
Fosfato di calcio	87,45	87,87	85,72
» di magnesio	1,57	1,75	1,53
Fluoruro di calcio	0,35	0,37	0,45
Cloruro »	0,23	0,30	0,30
Carbonato »	10,18	9,23	11,96
Ossido di ferro	0,10	0,13	0,13
Totale dei composti dosati	99,88	99,65	100,09

I. Osso umano; corpo del femore.
II. Osso umano; testa del femore.
III. Femore di bue.

Le quali analisi, come tante altre di altri autori, dimostrano la poca diversità nella composizione delle ossa dei vari animali. Come si vede Zalewski trovò sempre molto meno fluore di Heintz.

Analisi delle ossa. Preparazione. — L'analisi delle ossa è operazione delicata; condizione essenziale è preparare bene l'osso che deve essere analizzato. Innanzi tutto dall'osso bisogna togliere meccanicamente tutto ciò che non è vero tessuto osseo, poi lavare con etere; se si deve analizzare la parte compatta bisogna per quanto è possibile staccare tutta la parte spugnosa, rompere l'osso col martello in vari pezzi e scegliere i pezzi che rappresentano veramente la parte compatta. Dalla parte esterna si deve separare tutto il periostio. I frammenti di osso così ottenuti si lasciano all'aria, poi si triturano e si polverizzano e nella polvere si può dosare l'acqua scaldandone un peso noto in stufa a 110°-120° e anche 140°. L'osso così disseccato deve essere ancora ben polverizzato poi di nuovo scaldato a 130°-140° sino a che non perde più di peso.

(1) Heintz Wilhelm Heinrich, nato nel 1817 in Berlino, morto nel 1880 in Halle ov'era professore di Chimica e direttore dell'Istituto chimico-farmaceutico nell'Università. Questo distinto chimico ha molto contribuito al progresso della Zoochimica colle sue numerose ricerche teoriche ed applicate quali sono quelle: sulle materie minerali dell'organismo (1847-1848), sul

Alcuni preferiscono anche prima di disseccare l'osso di lavarlo bene con acqua distillata lasciandovelo immerso 24 ore e rinnovando l'acqua. Ciò per togliere tutti i sali solubili come i fosfati alcalini, che potrebbero alterare i risultati. Si capisce però che facendo questo lavaggio non si può più dosare l'acqua nell'osso intatto. La piccola quantità di sali solubili nell'acqua (solfato di calcio, sali alcalini, ecc.) può essere tolta lavando con acqua un peso noto della polvere d'osso preparata come fu detto.

Per determinare la quantità di materia minerale si può o calcinare un peso noto di polvere d'osso preparata come fu detto o dosare separatamente i singoli componenti come sarà detto e sommare i diversi risultati ottenuti.

Per preparare la cenere d'ossa si lava la polvere con acqua, alcol ed etere, poi si incenerisce in una muffola alla temperatura più bassa possibile, il rosso quasi scuro basta per avere un residuo perfettamente bianco. Questo residuo deve essere umettato con soluzione concentrata di carbonato di ammonio e poi di nuovo calcinato un poco al rosso scuro per scacciare i sali ammoniacali.

I carbonati che si trovano nella cenere d'ossa rappresentano il carbonato di calcio e forse anche il carbonato di magnesio che trovansi preesistenti nelle ossa, più una piccola quantità di carbonato proveniente da acido carbonico degli acidi organici che si formano durante la distillazione dell'osseina o da acidi organici che possono esistere in ossa patologiche. In condizioni ordinarie le ossa non contengono sali di calcio o sali alcalini di acidi organici. Ad ogni modo per maggiore sicurezza è meglio dosare poi l'CO^2 direttamente sulla polvere d'ossa non calcinata.

Dosamento della calce. — Si carbonizzano 2-3 grammi di polvere d'ossa in una cassula di platino, poi si esaurisce il carbone con acido cloridrico diluito e bollente; evaporato il liquido filtrato per scacciare l'eccesso di acido si diluisce con acqua, si aggiunge ammoniaca sino a precipitato permanente, che si ridiscioglie nella minore quantità possibile di acido acetico e alla soluzione acetica si aggiunge una soluzione di ossalato di potassio. Si lascia in riposo 12-24 ore, si raccoglie su filtro l'*ossalato di calcio* che si calcina entro crogiuolo di platino e si pesa l'ossido di calcio (CaO). Se il precipitato ottenuto coll'ammoniaca non si ridiscioglie completamente nell'acido acetico bisogna filtrare la soluzione acetica ed esaminare il residuo che può contenere un poco di *fosfato ferrico*.

Dosamento del magnesio. — Il liquido filtrato dall'ossalato di calcio contiene tutto il magnesio combinato all'acido fosforico. Si tratta il liquido con ammoniaca che precipiterà il magnesio allo stato di fosfato ammonico-magnesico che si raccoglie, si lava, si calcina e si pesa allo stato di pirofosfato di magnesio, da cui si calcola il magnesio.

Dosamento dell'acido fosforico. — Nel saggio precedente si è precipitato allo stato di fosfato ammonico-magnesico quella porzione dell'acido fosforico che stava combinata alla magnesia; nel liquido ammoniacale filtrato si conterrà l'acido fosforico che stava combinato colla calce; si mescola il liquido ammoniacale con cloruro di ammonio e solfato di magnesio, si lascia a sè e si raccoglie il fosfato ammonico-magnesico che si lava e si trasforma in pirofosfato che si pesa.

Riguardo al dosamento dell'acido fosforico è da osservare che durante la carbonizzazione dell'osso una piccola parte dell'acido fosforico può essere trasformata in pirofosfato e in questo caso non è più precipitabile allo stato di fosfato ammonico-magnesico. Se vi è questo dubbio è bene evaporare la soluzione cloridrica primitiva quasi a secco in cassula di platino, aggiungere del carbonato di sodio, evaporare a secco e fondere il residuo a piccola fiamma; così il pirofosfato è trasformato in fosfato. La massa fusa si ridiscioglie in acqua e acido cloridrico e si procede come fu detto (Gorup-Besanez). Sulla stessa quantità di sostanza pesata si è dunque così dosato il calcio, il magnesio e l'acido fosforico.

Dosamento dell'acido carbonico. — Si dosa l'CO^2 determinando la perdita di peso di un apparecchio di Geissler che contiene un noto peso (2-3 gr.) di polvere d'osso e che si tratta con acido cloridrico.

Dosamento del fluore. — Il fluore può essere dosato indirettamente considerando come allo stato di fluoruro di calcio tutta la calce eccedente che rimane dopo aver combinata la calce trovata coll'acido fosforico e coll'acido carbonico. Questo metodo dà sempre un eccedente di fluore. Si può dosare direttamente sulla polvere d'osso adoperando il metodo di Carnot o di Wrampelmeyer; questo metodo che è una modificazione di quello di Wöhler consiste nel

---

dosamento dell'urea, del potassio, dell'ammoniaca e dell'acido urico (1845-1847), sugli acidi dell'urina, sull'analisi del latte (1845), sulla creatinina, sull'acido lattico dei muscoli (1848), sulla colesterina, acido succinico, materie coloranti della bile, sulla composizione delle materie grasse di origine animale, sulla coagulazione della caseina, sugli acidi della bile (con Wislicenus), ecc. Sono bellissime le sue ricerche sulla costituzione degli acidi glicolico, diglicolico, tioglicolico e loro derivati amidati, quali la glicocollamide (da cui la fenocolla), ecc., sulla sintesi dell'alanina e lattilurea, ecc. Devesi ad Heintz la scoperta della *diacetonamina*, della *triacetonamina* e di altri importantissimi derivati dell'acetone, ecc.

Nel 1853 pubblicò un *Lehrbuch der Zoochemie.*

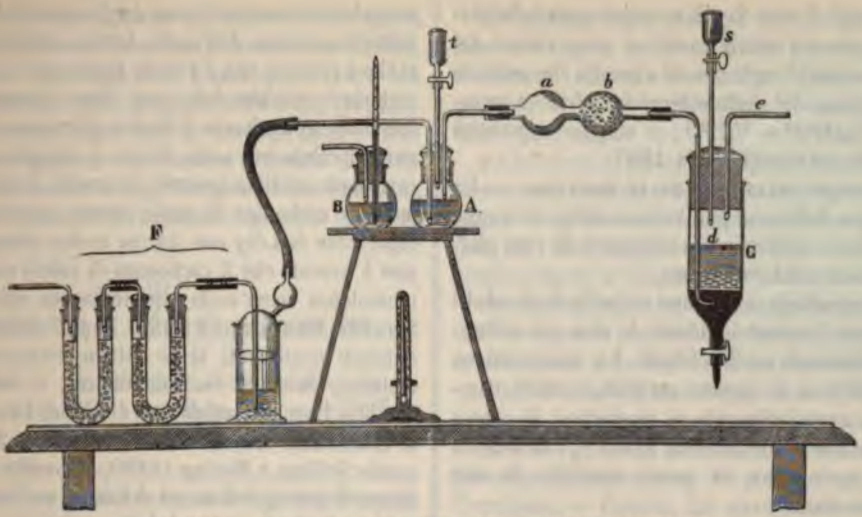


Fig. 220. — Apparecchio di Wrampelmeyer per il dosamento del fluore.

dosare il fluore, trattando la miscela di fluoruro e silicato con acido solforico concentrato e raccogliendo il fluoruro di silicio che si sviluppa in una soluzione molto concentrata di fluoruro di potassio puro. Si pesa il precipitato di fluosilicato potassico formatosi nel seguente modo:

$$SiF^4 + 2KF = K^2SiF^6.$$

Per questo dosamento può servire l'apparecchio seguente di Carnot modificato da Wrampelmeyer; è rappresentato dalla figura 220. A è un matraccino a fondo piatto di circa cm³ 150, C è un vaso cilindrico a robinetto che nel fondo contiene del mercurio e in *d* contiene cm³ 20 di una soluzione al 10 % di floruro potassico. Un imbuto a chiavetta è *s*. Il tubo *e* comunica con un aspiratore. I tubi in F contengono: il primo della calce sodata, il secondo del cloruro di calcio e il terzo dell'acido solforico, per disseccare la corrente d'aria. Tra A e C vi ha un tubo a due bolle *a* e *b*; nella prima *a* si condensano le traccie di acido solforico che possono essere trascinate da A, e l'altra *b* contiene della pietra pomice impregnata di $CuSO^4$, completamente anidro secondo le indicazioni di Fresenius e che trattiene l'acido cloridrico; questo potrebbe svilupparsi qualora la sostanza da saggiarsi, come l'apatite, contenesse dei cloruri.

La presenza di acido cloridrico sarebbe assai dannosa perchè arrivando in contatto del fluoruro di potassio metterebbe in libertà dell'acido fluoridrico che attaccherebbe le pareti del vaso ed il mercurio.

Per molti altri particolari che riguardano il dosamento del fluore e l'analisi delle ossa rimandiamo al *Supplemento annuale all'Enciclopedia di Chimica*, 1894, t. X, pag. 160, ecc.

Dosamento della materia organica. — La materia organica si dosa per differenza dopo dosati tutti i componenti minerali.

Come stanno combinati i vari componenti delle ossa. — Le materie minerali delle ossa sono il *fosfato neutro di calcio:* $Ca^3(PO^4)^2$, il *fosfato neutro di magnesio:* $Mg^3(PO^4)^2$, il *carbonato di calcio:* $CaCO^3$, il *fluoruro di calcio,* con traccie di cloruri o di solfati. Secondo le analisi esatte di Heintz e di Rose la calce esiste nelle ossa in quantità esattamente sufficiente per neutralizzare gli acidi fosforico, carbonico e fluoridrico, eccetto quel poco di acido fosforico che vi è allo stato di fosfato di magnesio. Recklinghausen e Scherer ammisero che le ossa degli individui giovani contengono anche un fosfato acido $CaHPO^4 + 2H^2O$; il che non fu confermato. Tutto l'acido carbonico vi esiste allo stato di carbonato di calcio, il quale nel tessuto osseo, secondo Aeby, formerebbe un composto col fosfato di calcio:

$$2CaCO^3.6Ca^3(PO^4)^2 + 3H^2O.$$

Il magnesio vi esiste solamente sotto forma di fosfato neutro e non anche di carbonato come si ammise da qualcuno.

Il fluore vi esiste allo stato di fluoruro di calcio il quale, secondo alcuni, nell'osso si troverebbe combinato al fosfato di calcio in forma di *apatite:*

$$(PO^4)^3 \begin{cases} Ca^4 \\ CaF. \end{cases}$$

Anche il cloro, che vi si trova allo stato insolubile, pare vi esista in forma di combinazione analoga all'apatite.

Come stia intimamente unita la materia organica, osseina, colle materie minerali non è ancora stabilito con qualche certezza.

Nei cumuli di ossa fossili e anche sopra scheletri antichi conservati entro casse, si sono trovati dei piccoli ammassi di aghi riuniti a rosetta che avevano la composizione del *fosfato bicalcico idrato o metabrushite:* $CaHPO^4 + {}^3/_2H^2O$; in maggiore quantità nella scatola cranica (Lacroix 1897).

Composizione delle ossa nelle malattie. — La composizione delle ossa può variare molto in alcune malattie; qui considereremo solamente il caso dell'*osteomalacia* e del *rachitismo.*

Nell'osteomalacia, che è una malattia degli adulti e delle donne, restano intaccate le ossa già sviluppate che diventano molli e fragili. La composizione chimica dell'osso in questa malattia è molto cambiata. La materia minerale si riassorbe; il grasso aumenta molto e può arrivare al 30 %: la osseina può quasi scomparire ed essere sostituita da una sostanza mucosa.

Ecco alcune analisi di Lehmann e di Bibra (1):

In 100 parti di	Uomo di 40 anni		Fanciullo di 6 anni
	femore	costola	femore
Materie organiche azot.	48,83	50,48	32,54
Grassi	29,18	23,13	4,15
Sali solubili	0,37	0,63	1,35
Fosfato di calcio . . .	17,56	21,02	53,25
» di magnesio . .	0,23	0,44	1,22
Carbonato di calcio . .	3,04	3,27	7,49
	Lehmann		Bibra

Secondo C. Schmidt le ossa affette da osteomalacia contengono dell'acido lattico libero; non solo, ma secondo altri anche l'urina degli ammalati di osteomalacia contiene dell'acido lattico. Tuttociò tenderebbe a provare che è l'acido lattico che scioglie la materia minerale delle ossa. Però, secondo Lévy, trattando una miscela di fosfato di calcio e di carbonato di calcio con acido lattico si scioglie prima il carbonato; nella osteomalacia invece il rapporto fra fosfato e carbonato di calcio rimane costante. Queste esperienze di Lévy non hanno molto valore perchè non è provato che il carbonato di calcio sia in pura mescolanza come nella esperienza che egli ha fatto. Secondo Heitzmann i cani e i gatti alimentati con alimenti contenenti acido lattico diventano osteomalacici. Secondo Gautier inoltre, è dannoso pei bambini l'uso del lattofosfato di calcio. Le esperienze di Heitzmann non furono confermate da Heiss. Secondo Stilling e Mering (1889) privando completamente di calce gli alimenti si hanno, nei cani, le ossa coi caratteri microscopici delle ossa osteomalaciche.

Rachitismo. — Il rachitismo è una malattia molto diversa dall'osteomalacia; il rachitismo affetta il bambino; è impedito lo sviluppo delle ossa o meglio vi è un ritardo nell'ossificazione. Le ossa rachitiche contengono più acqua e più materia organica che non le ossa normali; alcune volte non dànno gelatina per ebollizione con acqua. Le ossa restano deformate.

Nei femori di 4 fanciulli rachitici Brubacher (1890) trovò:

Acqua	63,3-79,3
Ceneri	6,4-5,2
Acido fosforico	1,97-2,16
Calce	2,16-2,7

Le ossa rachitiche hanno la composizione seguente:

	Ossa del cranio	Tibia di fanciullo		Femore	Omero	Cubito
Materia organica	63,76	66,36	59,98	79,40	81,12	41,70
» minerale.	34,24	33,64	40,02	20,60	18,88	58,30
Cartilagine	54,13	60,14	54,14	72,20	81,12 (Cartilagine + Grassi)	35,61
Grassi	11,63	6,22	5,84	7,30		6,09
Fosfato di calcio	26,90	26,94	32,04	14,78	15,60 (Fosfato di calcio + di magnesio)	47.83
» di magnesio.	0.98	0,81	0,98	0,80		1,23
Carbonato di calcio	3,50	4,88	4,01	3,00	2,66	7,42
Sali solubili	0,85	1,08	0,75	1,02	0,62	1,82
Fluoruro di calcio e perdite . . .	—	0,99	—	1,00	—	—
	Pelouze e Fremy	Lehmann		Marchand	Ragsky	Bibra

(1) Ernesto von Bibra, nato nel 1806 a Schwebheim, morto nel 1878 a Nürnberg. Dottore in Medicina e Filosofia. Noto per molte ricerche di chimica sulle ossa (1844), sulle malattie prodotte dal fosforo (1846), sull'azione dell'etere solforico, sulla composizione del cervello (1854), sul fegato, ecc.; sull'azione degli alimenti narcotici, ecc. Pubblicò la relazione dei suoi viaggi nell'America del Sud. La sua Opera principale è quella sulle ossa: *Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne des Menschen und der Wirbelthiere*, Schweinfurt 1844.

Nel rachitismo non basta somministrare dei sali di calcio della polvere d'ossa, perchè vengano assimilati, ma bisogna che siano nella forma quali si trovano nella carne, nell'ovo e nel pane (Edwards, Weiske).

Nella *necrosi* delle ossa si riassorbe poco a poco la materia organica e predomina il fosfato di calcio che può arrivare a 72 %. Nella *carie* diminuiscono le materie minerali, aumentano i grassi e si altera la osseina.

III.

GLANDULE E SUCCHI DIGERENTI

Glandule. — Le glandule sono formate da un gran numero di cellule specifiche che hanno l'ufficio di produrre, di secernere, un succo di determinata composizione.

Le glandule si dividono in due gruppi secondo che hanno canali secretori oppure, come si dice, sono glandule chiuse. Nella prima categoria sono le glandule *salivari*, *gastriche*, il *pancreas*, il *fegato*, le *glandule mucose*, le *sebacee*, *sudorifere*, ecc.

Le glandule chiuse o senza canali secretori sono: *milza*, *tiroide*, *timo*, *cassule soprarenali*.

Saliva. — La saliva è un liquido digerente che si secerne da varie glandule dette *glandule salivari* e che si versa nella cavità boccale costituendo così la *saliva mista*. Le glandule salivari si distinguono in glandule: *parotidee*, *sottomascellari* e *sottolinguali*. Ognuna di esse versa nella bocca una saliva, la cui miscela costituisce la saliva mista. La saliva mista è dunque una mescolanza di saliva parotidea, sottomascellare e sottolinguale con del muco.

La saliva mista è un liquido incoloro, un poco filante, alle volte molto filante, il cui peso specifico è 1,002-1,006 ed ha lieve reazione alcalina.

Un uomo adulto secerne ogni giorno da 600 a 1200 grammi di saliva.

La saliva contiene un albuminoide-fermento detto *ptialina* o *diastasi salivare*. Leuchs riconobbe il primo il potere saccarificante della saliva e Mialhe (1845) attribuì questa reazione ad una specie di diastasi che denominò *diastasi salivare* che è poi la ptialina di Berzelius (1). Pare contenga traccia di *maltasa*.

La ptialina si separa quando si tratta la saliva con alcol assoluto. Secondo alcuni la ptialina non è di natura albuminoide perchè non dà molte delle reazioni degli albuminoidi. Le soluzioni di ptialina non precipitano col cloruro mercurico, nè col tannino nè coll'acido nitrico.

La ptialina è una sostanza bianca, amorfa, solubile nell'acqua, nell'alcol diluito e nella glicerina. È azotata, non dà la reazione dell'acido xantoproteico. Bruciata manda odore di corna bruciate e lascia poca cenere.

La ptialina in soluzione acquosa neutra, oppure lievemente alcalina o acida, ha la proprietà di trasformare rapidamente l'amido cotto in glucosio, e destrina alla temperatura di 35°. A 60°-70° la ptialina perde la proprietà di saccarificare l'amido.

Nella trasformazione dell'amido ha prima luogo la formazione di *destrina* e *maltosio* e il maltosio successivamente colla *maltasa* si trasforma in glucosio.

L'amido crudo è trasformato come l'amido cotto, senonchè la reazione è molto più lenta.

La saliva contiene inoltre del *muco* e una piccola quantità di *solfocianato di potassio* scopertovi da Treviranus e Gmelin. La quantità di solfocianato potassico nella saliva è piccolissima: secondo Frerichs 0,01 % secondo altri 0,006 % e secondo Œhl 0,00016-0,08 %. In alcuni casi pare non ne contenga (2).

Si riconosce la presenza del solfocianato potassico nella saliva col cloruro ferrico.

La saliva macchia in rosso la carta imbevuta di soluzione di cloruro ferrico. Anche trattando direttamente la saliva con una soluzione diluita di cloruro ferrico, acidulata con acido cloridrico, si ha colorazione rossa o rosea del liquido.

Solera tenendo conto del fatto che il solfocianato potassico mette in libertà il jodo dall'acido jodico e questo colora l'amido in azzurro, indicò il modo seguente per riconoscere il solfocianato potassico nella saliva. Nella saliva da esaminare si versa un poco di colla d'amido poi una soluzione di acido jodico; il liquido si fa più o meno azzurro secondo la quantità di solfocianato. Nella saliva non si trova nessuna sostanza, oltre il solfocianato, che riduca l'acido jodico (Solera).

Tanto questa quanto la reazione col cloruro ferrico è meglio eseguirle sull'estratto alcolico della saliva.

La saliva contiene molte materie minerali, ma in piccola quantità: cloruri e fosfati di sodio, potassio, calcio e magnesio, e carbonati alcalini a cui la saliva deve la reazione alcalina.

La saliva contiene anche delle piccolissime quantità di ammoniaca e di acido nitroso.

Furono fatte molte analisi quantitative della saliva, ma in molti punti discordanti. Questa discordanza dipende sia dai metodi impiegati, sia, e anche

(1) La prima analisi completa della saliva devesi a Berzelius, che vi trovò: Acqua 992,9; ptialina 2,9; muco 1,4; estrattivo, con lattato alcalino 0,9; cloruro sodico 1,7; soda (carbonato di sodio) 0,2.

Considerò la *ptialina* (da πτύω *io sputo*) o *materia salivare* come il costituente principale della saliva.

(2) Bruylants trovò, col metodo colorimetrico, in 45 casi delle quantità di solfocianato variabili da delle traccie minime a 0,0698 %, in media 0,0374 %.

più, dal fatto che la composizione di questo liquido varia secondo il momento della secrezione.

P. 1000 di saliva umana contengono (Berzelius):

Acqua	992,9
Residuo solido	7,1
Sali	1,9

Fra le molte analisi della saliva si hanno le seguenti:

	Frerichs	Herter
Acqua	994,10	994,70
Materie solide	5,90	5,30
Sostanze organiche solubili	1,42	3,27
Epitelio	2,13	—
Solfocianato di potassio	0,10	—
Sali inorganici	2,19	1,05

Analisi più recente di Hammerbacher ha dato i risultati seguenti:

Acqua	994,20
Materie solide	5,80
Epiteli e mucina	2,25
Ptialina e albumina	1,39
Sali minerali	2,21
Solfocianato potassico	0,04

In p. 100 di cenere Hammerbacher trovò:

Potassa	45,71
Soda	9,59
Calce (con traccie di ferro)	5.01
Magnesia	0,16
Acido solforico	6,35
» fosforico	18,85
Cloro	18,35

C. Schmidt e Jambowitsch ottennero i risultati seguenti per p. 1000 di saliva umana:

Acqua		995,16
Residuo solido		4,84
Ptialina	1,34	
Muco e residuo di epitelio	1,62	
Solfocianato potassico	0,07	
Cloruri alcalini	0,84	
Fosfato sodico	0,94	
Solfato sodico	traccie	
Alcali combinati a materia organica	0,03	
Magnesia combinata a materia organica	0,01	
	4,85	

Secondo Bidder e Schmidt la saliva mista del cane contiene:

Acqua		989,63
Residuo solido		10,37
Sostanza organica	3,57	
Cloruri di sodio e di potassio	5,82	
Altri sali	0,98	

La saliva contiene anche dell'*urea* (Picard). Rabuteau da 250 grammi di saliva mista ottenne 0,25 di urea pura; e secondo Ritter la saliva di un ammalato, la cui urina in 24 ore non fornì che gr. 3-7 di urea, conteneva per cm^3 120 circa gr. 4,1 di urea.

Fleischer in 45 casi di malattie dei reni trov[illegible] volte l'urea nella saliva e la quantità raggiunse *maximum* di gr. 0,3-0,4 al giorno.

Secondo Wurster vi ha costantemente nella liva dell'ammoniaca o sali ammoniacali, in m[illegible] 0,136 per mille.

La saliva può assumere reazione *acida*, ma [illegible] si conosce la natura dell'acido.

Calcoli salivari. — Nei canali salivari si form[illegible] alle volte delle concrezioni più o meno grosse [illegible] cui composizione è variabile, ma generalmente s[illegible] ricche di materie minerali.

In due calcoli salivari di cavallo Lassaigne e He[illegible] trovarono:

	Lassaigne	Henry
Carbonato di calcio	84	85,5
» di magnesio	—	7,6
Fosfato di calcio	3	4,4
Materia animale	9	2,4
Acqua	3	—

In due calcoli salivari umani si trovò:

	I.	II.
Carbonato di calcio	81,3	—
Fosfato di calcio	4,1	94
Materie animali	7,1	4
Sali solubili	6,2	—
Acqua e perdita	1,3	2

Rœser esaminò un calcolo salivare trovato [illegible] canale di Stenone; aveva la grossezza e l'aspetto un grano di frumento. Superficie rugosa. Era du[illegible] a struttura cristallina. Aveva un nocciolo centra[illegible] attorno al quale eranvi delle zone fogliacee, num[illegible] rose, bianche. Conteneva:

Materia organica	31,8
Fosfato di calcio	58,8
Carbonato di calcio	7,1
Magnesia, ferro, acqua, perdite	2,3
	100,0

La materia organica cede 0,5 all'alcol e 1,6 a[illegible] l'etere (cristalli di acidi grassi osservati al micro[illegible] scopio).

Lindemann in Münster (1895) ha avuto occasion[illegible] di far analizzare un calcolo salivare; l'analisi f[illegible] fatta dal farmacista Krause il quale vi trovò:

Acqua	7,08 %
Calce (CaO)	46,61 »
Magnesia (MgO)	0,79 »
Acido fosforico (P^2O^5)	35,86 »
Acido carbonico (CO^2)	11,49 »
Cloro (Cl)	traccie
Fluore (F)	traccie
Sostanze organiche, ecc.	5,21

Succo gastrico. — Il succo gastrico è un liquido che si secerne dalle glandule gastriche che stanno nella mucosa dello stomaco; le glandule della grande curvatura dello stomaco secernono acido

ico e pepsina, e quelle della regione pilorica
ono pepsina e labfermento, ma non acido clo-
; la secrezione di queste due specie di glan-
intermittente. Tutta la superficie della mu-
omacale contiene delle glandule a muco che
ono un liquido filante alcalino e la cui secre-
continua.

ande naturalista Spallanzani (1) fu il primo
nere e studiare il succo gastrico e a stabilirne
ione che è quella di digerire le sostanze
noidi.

resenza dell'acido cloridrico nel succo gastrico
nnata prima da Scopoli, ma fu poi dimostrata
sperienze di W. Prout in una interessante
ia: *Sur la Nature de l'acide et des bases sali-
qui existent ordinairement dans l'estomac des
x* (2): egli dosò l'acido combinato cogli alcali
oll'ammoniaca, e l'acido libero o non saturato.
attribuiscono questa Memoria al chimico
; ciò è erroneo, Proust non si occupò del
gastrico, ma di altre questioni riguardanti l'u-

rina, ecc. Cadde in questo errore il Poggendorff nel suo *Handwörterbuch*, da cui gli altri l'hanno tolto.

Il succo gastrico è un liquido incoloro o paglierino, di sapore acidetto, di odore che ricorda le materie del vomito. Ha forte reazione acida. Peso specifico 1,005. Essendo molto acido il succo gastrico si conserva lungo tempo senza alterarsi. L'acidità del succo gastrico è molto variabile.

Il succo gastrico per l'azione del calore non coagula ma perde il suo potere digerente.

Composizione. — Il succo gastrico contiene da 5 a 30 ‰ di materie solide, delle quali circa $^2/_3$ sono materie organiche e $^1/_3$ materie minerali; le materie organiche sono costituite essenzialmente da pepsina, acidi organici, chimosina, traccie di peptoni; le materie minerali constano di cloruri alcalini, acido cloridrico, fosfati di calcio, di magnesio e di ferro. Il succo gastrico puro contiene, secondo Nencki, delle piccolissime quantità di *acido solfocianico*.

Nel Quadro seguente sono raccolte alcune analisi del succo gastrico:

Succo gastrico di:	I. Uomo (con saliva)	II. Cane (privo di saliva)	III. Cane (con saliva)	IV. Pecora
...a	994,4	973,06	971,17	986,14
...rie solide (totale)	5,6	26,97	28.83	13,86
...rie organiche (pepsina, ecc.)	3,19	17,13	17,34	4,05
... libero	0,20	3,05	2,34	1,23
...	0,55	1,12	1,07	1,52
...l	1,46	2,50	3,15	4,37
...Cl	—	0,47	0,54	0,47
...²	0,06	0,62	1,66	0,11
...$PO^4)^2$	1,25	0,73	2,29	1,18
...$PO^4)^2$		0,23	0,32	0,57
...O^4		0,08	0,12	0,33

et determinò l'acidità del succo gastrico in
viduo operato di gastrotomia, non trovò mai
del 0,5 ‰, con un massimo di 3,2 e in
1,7 ‰.

idità del succo gastrico fu attribuita dai chi-
dai fisiologi ad acidi vari; alcuni l'attribui-
l'acido cloridrico, altri all'acido lattico, altri
rico ed alcuni al fosfato acido di calcio.
esperienze di Prout (3), Schmidt, Bellini,
ann e Gmelin hanno dimostrato che il succo
puro e fresco ottenuto dopo un digiuno di
ore ed in seguito ad eccitazione meccanica,
e sempre dell'acido cloridrico; il succo ga-

strico vecchio o mescolato di alimenti e specialmente il succo gastrico proveniente da animali in piena digestione contiene dell'*acido lattico* e spesso anche dell'*acido butirrico*; in questi casi l'acido lattico e l'acido butirrico provengono da fermentazioni che subiscono gli alimenti. Secondo Szabo in certi casi patologici e specialmente nella dispepsia, nello stomaco si trova solamente acido lattico e non più acido cloridrico.

La presenza dell'acido cloridrico libero o lievemente combinato nel succo gastrico normale ad esclusione dell'acido lattico è stata dimostrata da Richet estraendo il succo gastrico coll'etere; nel

. pag. 382.
nn. de Chim. et de Phys. (2), 1824, t. XXVII, p. 36.
rout William, nato nel 1786 e morto a
nel 1850. Medico pratico. Va ricordato per
icerche di Chimica; perfezionò i metodi di
elementare allora (1820) in uso, estrasse
l'urea pura dall'urina, riconobbe l'acido cloridrico libero nel succo gastrico, studiò varii sedimenti urinari, nei sedimenti rossi riconobbe gli urati acidi di ammonio e di sodio, studiò l'azione dell'acido nitrico sull'acido urico, analizzò un liquido idrocefalico, ecc. (V. pag. 211).

mentre questo solvente esporta facilmente l'acido lattico e altri acidi organici, non esporta quasi affatto l'acido cloridrico. Egli inoltre ha dimostrato che trattando il succo gastrico con lattato di bario, si mette in libertà dell'acido lattico.

Gas dello stomaco. — I gas che trovansi normalmente nello stomaco sono quelli introdotti coll'aria insieme ad acido carbonico esalato dalla mucosa gastrica o da qualche fermentazione in principio della digestione. La reazione della pepsina e dell'acido cloridrico sulle materie alimentari non produce nessun gas. Invece quando vi è deficienza nella produzione di acido cloridrico e in altri casi patologici, hanno luogo nello stomaco delle fermentazioni prodotte da microbi le quali producono dei gas che si emettono coi rutti, gas che sono:

$$CO^2, H e CH^4.$$

Ewald, Rupstein e Naught analizzarono i gas dello stomaco dell'uomo con fermentazioni microbiche; i gas che essi analizzarono erano combustibili e contenevano:

	I.	II.	III.
CO^2	17,40	20,57	56,0
[illegible]	16,44	41,38	9,2
[illegible]	11,91	6,52	
[illegible]	21,52	20,57	28,0
[illegible]	2,71	10,75	6,8

[illegible] STOMACALI. — L'esame del [illegible] può avere molte volte una [illegible]. Noi non possiamo qui che farne [illegible].

[illegible] dello stomaco che si estrae colla sonda [illegible] del pasto di prova, deve [illegible] a causa del muco e dei peptoni

[illegible] è il *cloridrato di essame-* [illegible]

[illegible]

[illegible] + $8H^2O$.

[illegible] Cl

[illegible] prima azzurro, poi [illegible].

[illegible] *di Parigi* o *pioctanina* [illegible] principalmente di *cloridrato* [illegible]

[illegible]

spesse volte la filtrazione è molto lenta. Il filtrato è quasi sempre limpido, ma alle volte opalescente.

Saggi qualitativi. — Nel liquido precedente si devono ricercare gli acidi: cloridrico, lattico e volatili, la pepsina ed i prepeptoni.

Per riconoscere l'acido cloridrico si usano i reattivi di Güntzburg e di Boas. Il reattivo di Güntzburg consta di:

Vanillina	gr.	1
Floroglucina	»	2
Alcol assoluto	»	30

Il reattivo di Boas contiene:

Resorcina	gr.	1
Saccarosio	»	3
Alcol a 50 %	»	100

Entro cassulina di porcellana si evapora a fuoco nudo, ma con precauzione, alcune goccie del liquido gastrico con alcune goccie di uno dei due reattivi; il residuo avrà colorazione rossa quando il liquido gastrico conterrà anche solamente delle traccie di acido cloridrico libero. Il reattivo di Güntzburg è più sensibile di quello di Boas.

Alcune materie coloranti artificiali quali la *tropeolina OO*, il *verde brillante* o il *violetto di metile*, svelano tanto l'acido cloridrico libero quanto quello debolmente combinato.

Il *violetto di metile* (1) passa all'azzurro e poi al verde cogli acidi minerali ma non cogli acidi organici; in due tubi di assaggio eguali si fa un saggio di confronto con cm^3 3-4 di liquido stomacale e con cm^3 3-4 di acqua versando in ognuno di essi un egual numero di goccie di reattivo. Il reattivo deve essere in soluzione molto colorata in violetto (0,05 %). Nel liquido stomacale si avrà colorazione azzurra per la presenza dell'acido cloridrico. Si può anche operare nel modo seguente: Alcune goccie del succo gastrico filtrato poste in cassulina di porcellana si trattano con 1 goccia di soluzione piuttosto concentrata di

con il cloridrato di essametilpararosanilina. Con acido cloridrico diventa verde, poi, con un eccesso, giallo bruno.

Il *metilvioletto b B*, formato in gran parte del *cloridrato della pentametilbenzilpararosalina*, si comporta come il violetto metile B.

Il *violetto di Hofmann* è una miscela contenente i cloridrati o jodidrati di mono, bi, trietilrosanilina, ecc., ma principalmente del *cloridrato di tritilrosanilina:*

$$C \begin{cases} C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 \\ NHC^2H^5 \end{matrix} \\ C^6H^4.NHC^2H^5 \\ C^6H^4.NH.C^2H^5.Cl \end{cases}$$

e coll'acido cloridrico diventa prima verde poi giallo. Preferibile, di questi violetti, è il primo.

metilvioletto. A poco a poco si formano delle strie azzurre e poi il liquido diventa tutto azzurro, anche per un contenuto di 0,05 % di acido cloridrico.

L'*acido lattico* si riconosce col reattivo Uffelmann che si prepara al momento da adoperarsi aggiungendo una goccia di percloruro di ferro a cm^3 20 di una soluzione al 2 % di fenolo. Questo liquido azzurro passa al giallo cedrino con soluzioni di acido lattico anche al 0,1 ‰. E ciò anche in presenza di acido cloridrico. Se il liquido stomacale contiene solamente acido cloridrico e non acido lattico il reattivo è semplicemente decolorato.

Gli *acidi volatili* quali gli acidi acetico, butirrico, ecc. si riconoscono già all'odore. Si possono riconoscere distillando un poco del liquido con vapor d'acqua, poi vedere se il distillato ha reazione acida e se dibattuto con etere questo esporta gli acidi; evaporato l'etere previa aggiunta di un poco di soluzione di carbonato di sodio, si esamina il residuo.

Distillati gli acidi volatili si può nel residuo non distillato cercare l'acido lattico estraendolo con etere previa o no aggiunta di acido solforico diluito.

Determinazione dell'acidità. — L'acidità totale comprende tutti gli acidi liberi e debolmente combinati, che si riferiscono ad *acido cloridrico*. Si aggiungono alcune goccie di soluzione alcolica di fenolftaleina a cm^3 10 di liquido gastrico, poi a poco a poco si va aggiungendo soluzione $\frac{N}{10}$ di soda o potassa sino a colorazione rosea persistente.

Per vedere se l'acidità è tutta dovuta ad HCl o ad una miscela di HCl con acido lattico si procede nel modo seguente: si determina l'acidità totale su cm^3 50 con soda $\frac{1}{10}$ norm. e tornasole; poi altri cm^3 50 si estraggono con etere e si determina l'acidità del residuo.

Determinazione dell'acido cloridrico libero. — Secondo Mintz si può dosare con esattezza tenendo conto del fatto che il reattivo di Güntzburg non svela che l'acido cloridrico libero e che questo è saturato per il primo quando si tratta il liquido acido colla soda o potassa. In cm^3 10 del liquido gastrico si fa cadere a goccia a goccia la soluzione $\frac{N}{10}$ di potassa sino a che il liquido non dia più la reazione di Güntzburg, e perciò di tanto in tanto si preleva una goccia di liquido, si mescola con una goccia del reattivo di Güntzburg in una cassula di porcellana e si evapora. Non può essere molto esatto.

Determinazione dell'acido cloridrico libero e debolmente combinato o acido cloridrico digestivo (1). — Cm^3 10 di liquido gastrico neutralizzato esattamente con potassa (può servire il liquido della determinazione dell'acidità), si evaporano e si inceneriscono in vaso d'argento; la potassa combinata agli acidi organici rimane trasformata in K^2CO^3 mentre quella che ha reagito con l'acido cloridrico rimane come cloruro KCl. Sciolta la cenere nell'acqua si aggiunge alla soluzione un volume di soluzione $\frac{N}{10}$ di HCl eguale al volume della $\frac{N}{10}$ impiegata nella neutralizzazione. Condizione essenziale è che i due liquidi siano esattamente titolati e si neutralizzino a volume eguale. Una porzione dell'acido aggiunto satura il K^2CO^3 e questa corrisponde alla quantità degli acidi organici; la quantità di HCl che rimane libero corrisponde all'acido cloridrico libero e semicombinato stati trasformati in KCl e bisogna determinarlo con saggio mediante $\frac{N}{10}$ di potassa come fu detto per l'acidità totale.

Hehner e Seemann (2) trovano buono questo processo. La differenza fra la quantità dell'acido libero e combinato così determinato e quella dell'acido cloridrico libero rappresenta la quantità dell'acido cloridrico debolmente combinato.

Il metodo seguente di Siöquist (3) lievemente modificato da Jakssca (4) pare dia buoni risultati per dosare l'acido cloridrico libero e l'acido combinato cogli albuminoidi nel succo gastrico. È basato sul fatto che evaporando del succo gastrico in presenza di carbonato di bario ed incenerendo si ha del cloruro di bario mentre gli acidi organici rimangono trasformati in carbonato. Riprendendo il residuo con acqua si dosa il bario sciolto e si calcola la quantità di acido cloridrico. Le obbiezioni che riguardano la formazione di barite caustica, l'azione dell'acido lattico e dei fosfati acidi sui cloruri che darebbero acido cloridrico, sono secondo Siöquist senza fondamento.

In una larga cassula di platino si mettono cm^3 10 di liquido gastrico filtrato con poche goccie di tintura neutra di tornasole, poi a poco a poco del latte di carbonato di bario purissimo sino a completa ed esatta neutralizzazione. Gli acidi liberi e l'acido cloridrico combinato cogli albuminoidi rimangono neutralizzati. Si evapora a bagno maria sino a secco, poi si calcina moderatamente per distruggere le materie organiche ed i sali di bario degli acidi organici che

(1) L'acido cloridrico libero e debolmente combinato cogli albuminoidi o loro immediati derivati dicesi anche *acido cloridrico attivo fisiologico* o *acido digestivo*.

(2) *Zeits. für physiol. Chem.*, XIII, pag. 1.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1890 (3), t. III, pag. 230.
(4) *Monatsh. für Chem.*, X, pag. 464.

rimangono trasformati in carbonato di bario, mentre il cloruro di bario non si decompone. Si riprende il residuo con acqua, si filtra, si lava bene e nel filtrato si dosa il bario coll'acido solforico. Dalla quantità di solfato di bario ($BaSO^4 = 232,6$) si deduce la quantità di cloruro di bario ($BaCl^2 = 207,6$) e quindi quella dell'acido cloridrico ($2HCl = 72,6$).

Durante la digestione l'acido cloridrico veramente libero è generalmente poco e alle volte anche quasi zero. La determinazione dell'acido detto digestivo od attivo è molto importante.

Martius e Lüttke (1892) proposero di determinare l'acido cloridrico digestivo fisiologico mediante il metodo Volhard.

Il metodo di Töpfer è descritto negli *Annali di Chimica e di Farmacologia*, 1895, pag. 85.

Hayem e Winter hanno dato un processo col quale si determina oltre all'acido cloridrico libero e debolmente combinato anche l'acido dei cloruri minerali. Si troverà la descrizione di questo metodo nella Memoria originale e nei Trattati (1).

DOSAMENTO DELL'ACIDO LATTICO. — Per dosare l'acido lattico bisogna evaporare il liquido gastrico a bagno maria sin quasi a secco, aggiungere dell'acqua ed evaporare di nuovo per scacciare gli acidi volatili. Il residuo si estrae varie volte con etere che scioglie l'acido lattico. Evaporato e distillato l'etere si ha un residuo contenente l'acido lattico; si scioglie in acqua e si titola con soluzione $\frac{N}{10}$ di potassa; 1 cm^3 di $\frac{N}{10}$ neutralizza gr. 0,009 di acido lattico.

Propeptoni. — Ad una porzione del liquido gastrico si aggiunge un'eguale volume di reattivo *picrocitrico* (Vedi *Peptoni* nell'**Urina**), che precipita gli albuminoidi e i propeptoni; facendo bollire la miscela si ridiscioglie il precipitato dei propeptoni. Il liquido filtrato a caldo precipita per raffreddamento se vi erano dei propeptoni.

Pepsina. — Per riconoscere la pepsina si acidula lievemente il liquido con acido cloridrico, qualora già il liquido per se stesso non ne contenga abbastanza, vi si aggiunge uno o due fiocchetti di fibrina e si lascia la miscela a 40°. A poco a poco la fibrina si scioglierà trasformandosi in propeptoni e in peptoni.

Pancreas e succo pancreatico. — Il *pancreas* o *glandula pancreatica* è situata, nell'uomo, nelle parti profonde dell'addome contro la colonna vertebrale all'altezza della 12ª vertebra dorsale. È munita di un canale escretore detto *canale del Wirsung* che conduce il succo pancreatico nel duodeno vicino al canale che conduce la bile; un po' sopra sbocca un secondo canale detto *canale del Santorini*. La glandola pancreas di alcuni animali è un buon alimento. Il pancreas è una glandula a grappoli, con struttura simile a quella delle glandule salivari. Il pancreas dell'uomo secerne in 24 ore circa gr. 150 o 180 di succo pancreatico.

Il tessuto del pancreas fresco è alcalino, ma dopo morte si altera rapidamente, diventa acido. Il pancreas contiene molto sangue, molte materie organiche e circa 9-10 % di ceneri. Il pancreas fresco contiene secondo Heidenhain il *zimogeno*, solubile nell'acqua e nella glicerina; questo zimogeno dà a poco a poco origine ad un fermento solubile detto *tripsina*, che troviamo poi nel *succo pancreatico* che questa glandula secerne.

Il pancreas contiene molta leucina e tirosina. Da chg. 1 di pancreas di bue Scherer ottenne gr. 18 di leucina, un poco di xantina, ipoxantina e guanina. Contiene anche dell'adenina, inosite e dell'acido lattico.

Contiene una sostanza albuminoide coagulabile dal calore. Pare contenga un'albuminoide speciale che per ebullizione cogli acidi diluiti si decompone in acidalbumina, nucleina e un idrato di carbonio: $(C^6H^{10}O^5)^x$.

Il pancreas è alcalino durante la vita, ma dopo morte diventa acido e si putrefà rapidamente.

Kornauth (1889) ha analizzato le cosidette *pastiglie di pancreas* (2) di Timpe e vi ha trovato:

Acqua	5,47
Zucchero	52,60
Amido e destrina	2,87
Cenere	17,62
Azoto	0,45

Le ceneri contenevano 0,71 % di acido fosforico.

Succo pancreatico. — Il succo pancreatico fresco è un liquido incoloro, inodoro, di sapore salino; denso, filante e quasi viscoso che dibattuto fa schiuma. Ha reazione alcalina. Il succo pancreatico ha la funzione di digerire gli alimenti albuminoidi, i grassi e gli idrati di carbonio. Contiene tre fermenti che vanno sotto il nome di *pancreatina*, *steatoptasi* ed *amiloptasi* (V. *Albuminoidi*, pagg. 266 e 267).

(1) Hayem e Winter, *Du Chimisme stomacal*, Paris 1891. Questo processo è una modificazione di quello di Tardieu proposto per la ricerca chimico-tossicologica dell'acido cloridrico in caso di avvelenamento. Si opera su tre campioni *a*, *b*, *c*. Calcinando *a* in presenza di un eccesso di carbonato sodico si ha il *cloro totale*; evaporando *b* prima a 100° poi aggiungendo carbonato di sodio e calcinando si ha per differenza *a* − *b* l'acido cloridrico libero; calcinando *c* senza aggiunta di carbonato si ha il cloruro di sodio e per differenza *b* − *c*, il *cloro organico*.

Lescoeur e Malibran (1892) e poi Lescoeur nel 1894 hanno fatto la critica di questo processo (*Bull. Soc. Chim. de Paris*, t. XIII, pag. 142 e *Annali di Chim. e di Farmacol.*, 1895, pag. 499), intorno al quale non possiamo entrare in maggiori particolari.

Il succo pancreatico del cane contiene:

Acqua		982,50
Materie solide		17,50
Materie solide	sostanze organiche . . 8,9	
	sali minerali . . . 8,6	
Materie organiche	albuminoidi	0,22
	fermenti digestivi (*pancreatine*)	8,66

Le ceneri di parti 1000 di succo del cane contengono:

Sali solubili	NaCl	7,35
	KCl	0,02
	Fosfato di sodio	»
	Carbonato di sodio	0,58
Sali insolubili	Fosfato di calcio, » di magnesio	0,86
	» ferro	poco

Le *concrezioni pancreatiche* possono contenere o molta materia albuminoide con traccie di fosfato e carbonato di calcio (Lehmann) o molta materia minerale. Golding Bird trovò:

Fosfato di calcio	90
Carbonato di calcio	3
Materia animale	7

Fegato e Bile. — Il fegato è una grossa glandula dalle cui cellule si secerne un liquido detto bile; il quale nella maggior parte degli animali si raccoglie in uno speciale serbatoio detto *vescichetta biliare* o *vescica del fiele* o *cistifellea*, da cui mediante il canale o condotto epatico o cistico va nel dotto coledoco e da questo si versa nell'intestino.

Il fegato è la più grossa glandula dell'organismo ed è anche la più importante.

Parenchima epatico e sua composizione. — Il fegato è costituito da cellule epiteliali poliedriche con un gran numero di granulazioni involte in una maglia di capillari sanguigni, riunite in piccoli lobuli mediante tessuto connettivo. Il fegato è ricco di vasi sanguigni. Il sangue venoso che viene dai capillari del tubo digestivo si riunisce nella così detta *vena porta* la quale è un grosso tronco che si ramifica nel fegato. Il sangue coi materiali della digestione vi subisce una specie di depurazione; nel fegato hanno luogo numerose reazioni chimiche. Mediante l'arteria epatica è in comunicazione col cuore destro. Le cellule epatiche sono ricche di grasso e di glicogeno, insieme a colesterina e lecitina.

Il fegato ha reazione alcalina durante la vita, reazione che diventa neutra e poi acida dopo morte.

Il tessuto del fegato, indipendentemente dalla bile, contiene delle materie albuminoidi e loro derivati, dei grassi, del glicogeno, della colesterina, delle lecitine, delle materie estrattive con traccie di glucosio, inosite, acido lattico, e delle materie minerali.

La quantità di grasso può variare assai; se l'aumento del grasso corrisponde ad una diminuzione degli altri costituenti del fegato si ha la *degenerazione grassosa*, se invece vi ha aumento del grasso senza che diminuiscano gli altri componenti allora si ha la *infiltrazione grassosa*. P. 100 di fegato contengono:

	Acqua	Grassi	Altre sostanze solide
Fegato normale	77,0	2-3,5	20,7-19,5
Degenerazione grassosa	81,6	8,7	9,7
Infiltrazione grassosa	61,1-62,1	19,5-24,0	18,4-14,5

Secondo Plesz e Halliburton si possono estrarre dal fegato tre (?) globuline coagulabili a temperatura diversa (a 45°, 56° e 75°), una albumina e delle nucleo-albumine. Vi è inoltre della materia collagene e della mucina che provengono dal tessuto connettivo.

Contiene delle materie estrattive azotate quali: urea, acido urico, xantina, ipoxantina e una sostanza azotata solfofosforata detta *jecorina* che secondo Drechsel ha la formola: $C^{105}H^{188}N^5SP^3O^{46}$ (?) ed ha qualche analogia colle lecitine; è solubile nell'acqua e riduce il liquido di Fehling come il glucosio. È decomposta dagli acidi.

La jecorina fu poi trovata da Baldi (1) nel fegato e milza di altri animali, nei muscoli e sangue di cavallo e nel cervello umano. La jecorina del fegato di cane diede risultati analitici diversi da quelli avuti da Drechsel. Essendochè la jecorina trovasi nell'estratto alcolico-etereo degli organi, la determinazione di lecitine basata sul dosamento del fosforo in questi estratti è erronea. Così pure è erronea la determinazione dello zucchero nel fegato, basata sul potere riduttore dell'estratto acquoso dell'organo.

Kossel trovò in p. 1000 di fegato 1,97 di guanina, 1,21 di xantina e 1,34 di ipoxantina.

Il tessuto epatico contiene 3-8 ‰ di colesterina, la bile meno, da 0,11 a 0,28 ‰; la bile della cistifellea del bue 1,4 ‰. Introdotta la colesterina cogli alimenti non si elimina per la bile.

Il fegato contiene anche, ma in istato patologico, della cistina (nella cistinuria), della leucina e della tirosina nell'atrofia acuta del fegato (Frerichs) e nell'avvelenamento per fosforo.

La quantità di glicogeno varia secondo la qualità e quantità dell'alimento; con una alimentazione mista e lavoro moderato si ha 10 a 40 ‰ di glicogeno; dopo un pasto ricco di idrati di carbonio e specialmente di feculenti si può avere 120-160 ‰ di glicogeno.

Secondo Bibra il tessuto epatico ha la composizione seguente, in p. 1000:

(1) *Berichte*, 1888, Ref. pag. 750.

	Fegato di	
	uomo	bue
Acqua.	761,7	713,9
Parti insolubili . . .	94,4	112,9
Albumina solubile . .	24,0	23,5
Materie collagene . .	33,7	62,5
Grassi	25,0	32,8
Materie estrattive . .	60,7	49,1

Le ceneri del fegato contengono principalmente dei fosfati di potassio e di sodio ed anche molto ferro. Pare che il ferro nel fegato si trovi in combinazione intima organica sotto forma di nucleine ferruginose analoghe all'ematogeno di Bunge. Il ferro proviene dalla distruzione dell'emoglobina e questa distruzione aumenta moltissimo in certe malattie quali l'anemia perniciosa; allora il fegato è così ricco di composti di ferro che impregnandolo con soluzione di solfuro ammonico diventa rapidamente nero. La quantità di ferro varia molto secondo l'età.

Pare dimostrato che il fegato è più ricco di ferro nella vita embrionale e nei primi giorni dopo la nascita. Lapicque trovò in p. 100 di fegato ben lavato:

di 11 giorni	gr.	0,2
di 21 »	»	0,14
di 3 mesi	»	0,040

Il fegato dell'uomo contiene in media 0,23 % di ferro e quello della donna 0,08.

Le ceneri del fegato (ne fornisce circa 1 %) contengono quasi sempre delle traccie di piombo, rame, zinco. Oidtmann dà l'analisi seguente delle ceneri del fegato d'uomo:

Potassa.	25,23
Soda	14,51
Magnesia	0,20
Calce	3,61
Cloro	2,58
Acido fosforico	50,18
» solforico	0,92
Silice	0,27
Ossido di ferro	2,74
Altri ossidi (Pb, Cu, ecc.) . .	0,16

Gli estratti che si possono preparare col fegato, iniettati negli animali, sono velenosi; fra gli estratti di organi animali quelli del fegato sono i più velenosi. Gli estratti dal fegato si possono preparare con acqua contenente 0,7 % di cloruro di sodio. Questa velenosità dipende, pare, in gran parte dagli albuminoidi (o meglio fermenti-albuminoidi) perchè la soluzione acquosa coagulata per l'azione del calore, è assai poco velenosa.

Proprietà della bile. — La bile è un liquido giallo, verdastro o verde scuro (bue) secondo gli animali; è di color giallo o giallo rossastro nell'uomo e nei carnivori; giallo verdastro o verde negli erbivori. Sapore amaro disgustoso. La bile estratta dalla cistifellea dopo morte è filante e densa. L'esser filante è dovuto in gran parte al muco. Peso specifico 1,0265-1,032.

La bile che scola da una fistola biliare è più fluida ed in media ha il peso specifico 1,012.

La quantità di bile che si secerne dall'uomo in 24 ore è di circa gr. 800.

La bile è solubile nell'acqua e la soluzione fatta bollire non coagula.

Lasciata all'aria diventa verde perchè la materia colorante si ossida. Dibattuta con acqua fa schiuma come fanno i saponi alcalini.

La bile fresca è neutra o lievemente alcalina; lasciata all'aria diventa prima acida e lascia depositare degli acidi grassi e della colesterina, poi putrefà, diventa alcalina, manda odore nauseabondo e deposita del fosfato ammonico-magnesico. Tra i prodotti della putrefazione si trova anche della trimetilamina, dell'ammoniaca, della taurina, ecc.

Composizione. — La composizione della bile non è costante, varia non solo da un animale all'altro, ma anche nello stesso animale secondo le condizioni. Inoltre è difficile fare una analisi quantitativa completa ed esatta della bile.

La bile è stata esaminata da molti chimici; le prime ricerche debbonsi a Thénard il quale trovò nella bile: della soda, una sostanza particolare che denomina *picromele* e una resina.

La prima analisi la diede il Berzelius (1) ed ora non ha più che importanza storica.

Gmelin vi scoprì la taurina, le materie coloranti e indicò la bella reazione per riconoscerle.

Ma è specialmente ad Adolfo Strecker (2) che devesi la conoscenza dei principali costituenti della bile cioè gli *acidi biliari: acido glicocolico* ed *acido taurocolico*.

Nella bile furono sino ad ora trovate le sostanze seguenti: i sali alcalini degli acidi glicocolico e taurocolico, della colesterina, lecitina, della colina che forse viene dalla decomposizione della lecitina, urea,

(1) *Mémoire sur la composition des fluides animaux*, 1814.

(2) Strecker Adolfo nacque nel 1822 in Darmstadt e morì nel 1871. Assistente di Liebig prima, libero docente nel 1848, fu poi professore di Chimica a Cristiania dal 1851 al 1860 ed infine nella Università di Tübingen. Tutti i lavori di questo illustre chimico hanno l'impronta dell'originalità e della esattezza. Sono classiche le sue ricerche sulla bile, sull'acido lattico, sugli acidi amidati, sulle basi guanidiniche, sulle basi xantiniche, ecc. Interessantissimi sono i suoi studi sull'acido urico, sulle lecitine, sugli acidi solfonici, sull'arbutina, sulla tirosina, sull'acido ippurico, ecc. Quasi tutti i lavori di Strecker sono stati sorgente di altre ricerche chimiche. Scrisse un *Trattato di Chimica organica*.

sali alcalini di acidi vari (saponi), mucina, materie coloranti e principalmente la bilirubina e la biliverdina, dei grassi neutri quali l'oleina, stearina, palmitina, delle materie minerali.

La composizione della bile presa sui cadaveri umani, nei quali non si riscontrò alterazione alcuna del fegato, era secondo Hoppe-Seyler la seguente:

Mucina	1,29
Altri materiali organici insolubili nell'alcol	0,14
Taurocolato di sodio (con 0,052 di solfo)	0,87
Glicocolato di sodio	3,03
Saponi	1,39
Colesterina	0,35
Lecitina	0,53
Grassi neutri	0,73
Fosfato di ferro	0,0166
Acqua	91,60

La composizione della bile di un cane a cui furono tagliati i nervi vaghi, era (Lussana-Spica, 1883):

Acqua	79,06
Sostanze solide	20,94
Residuo inorganico	1,89
Taurocolato sodico	1,42
Glicocolato sodico	3,45
Grassi e colesterina	1,87
Taurina, tirosina, materie coloranti	—

La bile dei neonati è molto ricca di *urea*, sino 1,1 %; la ricchezza in lecitina e corpi grassi aumenta nell'adulto.

La bile contiene da 6 a 11 % di materie minerali, intorno alla composizione delle quali vi sono molte discordanze; riportiamo l'analisi seguente che Jacobsen fece su una bile che conteneva 8,5 di sali minerali:

NaCl	65,16
KCl	3,39
Na^2CO^3	11,11
Na^2HPO^4	15,91
$Ca^3(PO^4)^2$	4,44
Traccie di rame, ferro, manganese.	

Le ceneri della bile contengono delle piccole quantità di ferro; cm³ 100 di bile di cane contengono, secondo Hoppe-Seyler, gr. 0,0063-0,0078 di Fe e 0,0021-0,0045 secondo Ivo Novi.

Sulla eliminazione di varie sostanze per mezzo della bile e sulla funzione di questo liquido furono fatte molte esperienze nel laboratorio del professore Albertoni.

La bile fresca, appena secreta, è uno dei liquidi del corpo umano più ricchi di anidride carbonica, che poi scompare quando la bile è nella cistifellea.

Bile cristallizzata del Platner. — La bile cristallizzata del Platner è costituita dalla miscela dei sali sodici degli acidi della bile, glicocolico e taurocolico. È inscritta in alcune Farmacopee, fra cui nella *Pharm. Uff.*

Nell'articolo **Bile** scritto dal prof. Vitali pel *Commentario*, vol. I, parte 2ª, pag. 77 si trova descritta la bile cristallizzata di Platner e vi si trovano altre notizie riguardanti la bile.

I due acidi glicocolico e taurocolico che trovansi allo stato di sale sodico nella bile degli animali terrestri, trovansi allo stato di sale potassico nella bile dei pesci di mare.

Acido glicocolico: $C^{26}H^{43}NO^6$. — Ottenuto prima allo stato cristallizzato da L. Gmelin, fu esattamente studiato da Strecker sotto il nome di *acido colico;* ed essendochè il suo principale carattere è quello di potersi sdoppiare in un acido non azotato: $C^{24}H^{40}O^5$ detto *acido colalico o colico* e in glicocolla, così dal Lehmann fu denominato acido *glicocolico* (da χολή, *bile*).

Si può preparare dalla bile cristallizzata di Platner, tenendo conto del fatto che l'acido glicocolico è pochissimo solubile nell'acqua fredda mentre l'acido taurocolico è solubile.

Sciolti i cristalli in poca acqua si tratta la soluzione con acido solforico diluito sino a intorbidamento persistente. Cristallizza l'acido glicocolico mentre rimane in soluzione l'acido taurocolico. Si ricristallizza dall'alcol.

L'acido glicocolico cristallizza in aghi setacei che non si alterano all'aria umida. È poco solubile nell'acqua fredda, più solubile a caldo. L'etere non lo scioglie. Ha sapore zuccherino ed amarognolo. È destrogiro. Fatto bollire a lungo con soluzione satura di barite o con acido cloridrico si sdoppia in acido colalico e glicocolla (Strecker):

$$C^{26}H^{43}NO^6 + H^2O = C^2H^5NO^2 + C^{24}H^{40}O^5.$$

Questo sdoppiamento si può rappresentare meglio colla equazione:

$$\begin{array}{l} CH^2.NH.C^{24}H^{39}O^4 \\ | \\ COOH \end{array} + H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2NH^2 \\ | \\ COOH \end{array}}_{\text{Glicocolla}} + \underbrace{C^{24}H^{40}O^{55}}_{\text{Acido colico o colalico.}}$$

Coll'acido cloridrico però si disidrata in parte l'acido colalico prodotto e formasi della dislisina. Non è decomposto a freddo dagli acidi solforico, cloridrico e acetico. Dà la reazione di Pettenkofer e precipita coll'acetato di piombo.

I glicocolati alcalini sono solubili nell'acqua e nell'alcol e non nell'etere. La soluzione alcolica del glicocolato sodico trattata con etere lascia depositare il sale in aghi caratteristici (fig. 221). Questi caratteri distinguono l'acido glicocolico dall'acido taurocolico, che è solforato.

Le soluzioni dei glicocolati, ed anche dei taurocolati alcalini sciolgono la colesterina ed emulsionano i grassi; ed hanno la proprietà di distruggere i globuli sanguigni.

Glicocolla. — È descritta a pag. 277.

Acido taurocolico: $C^{26}H^{45}NSO^7$. — Era stato denominato *acido coleico* da Lehmann; Strecker che lo studiò esattamente lo denominò acido taurocolico.

Nella bile di bue e nella bile di altri animali si trova insieme all'acido glicocolico; la bile umana contiene due volte meno di acido taurocolico che di acido glicocolico. La bile del cane contiene solamente acido taurocolico.

Si prepara infatti colla bile di cane. La bile cristallizzata del Platner preparata dalla bile del cane è costituita esclusivamente da taurocolato di sodio.

Fig. 221. — Glicocolato di sodio.

L'acido taurocolico cristallizza in aghi fini che all'aria umida diventano sciropposi; è molto solubile nell'acqua e nell'alcol, insolubile nell'etere. È anch'esso destrogiro. Le sue soluzioni hanno sapore amaro.

L'acido taurocolico coll'acqua bollente, o cogli acidi o colle basi diluite si sdoppia facilmente in taurina e acido colalico (Strecker):

$$C^{26}H^{45}NSO^7 + H^2O = C^2H^7NSO^3 + C^{24}H^{40}O^5.$$

L'acido taurocolico subisce questa scomposizione anche putrefacendosi; questa scomposizione ha pure luogo nel tubo digestivo e forse anche nel sangue; mentre le urine degli isterici possono contenere gli acidi glicocolico e colalico, non contengono mai acido taurocolico. Già la soluzione alcolica dell'acido taurocolico deposita della taurina.

L'acido taurocolico dà la reazione di Pettenkofer; l'acido taurocolico ed i taurocolati non precipitano coll'acetato di piombo neutro, precipitano invece coll'acetato basico e un poco di ammoniaca. La presenza del solfo nella sua molecola e la formazione di taurina è un altro carattere distintivo.

I taurocolati alcalini sono solubili nell'acqua e nell'alcol, insolubili nell'etere; il taurocolato di bario e la maggior parte degli altri taurocolati sono solubili nell'acqua.

Taurina: $C^2H^7NSO^3$. — La taurina fu scoperta nel 1824 da L. Gmelin (1); nel 1846 Redtenbacher dimostrava che è una sostanza solforata.

Kolbe già sino dal 1862 (2) ottenne la taurina per sintesi scaldando il cloroetilsolfonato di argento con ammoniaca:

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2SO^3Ag \end{array} + NH^3 = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2NH^2 \\ | \\ CH^2SO^3.H \end{array}}_{\text{Taurina.}}$$

La taurina cristallizza in grossi prismi incolori, duri, che scricchiolano sotto i denti; ha reazione neutra, si scioglie in p. 15,5 d'acqua a 15°. La taurina anziché la formola:

$$\begin{array}{l} CH^2.NH^2 \\ | \\ CH^2.SO^2OH \end{array}$$

ha probabilmente la formola chiusa

$$\left.\begin{array}{l} CH^2.\overset{v}{N}H^3 \\ | \\ CH^2.SO^2 \end{array}\right> O;$$

con ciò si spiega anche la sua difficoltà di formare dei sali cogli acidi e cogli ossidi. Coll'acido nitroso si trasforma in acido isetionico (3).

L'acido taurocolico si può rappresentare colla formola:

$$\begin{array}{l} CH^2.NHC^{24}H^{39}O^4 \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{array}$$

la quale spiega bene la sua scissione in taurina e acido colico:

$$\begin{array}{l} CH^2NHC^{22}H^{39}O^4 \\ | \\ CH^2SO^3H \end{array} + H^2O = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2NH^2 \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{array}}_{\text{Taurina}} + \underbrace{C^{24}H^{40}O^5}_{\text{Ac. colico.}}$$

(1) La taurina ebbe da Gmelin prima il nome di *asparagina biliare* per i suoi grossi cristalli, poi il nome di *taurina* da *taurus*, toro.

(2) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXXII, pag. 33.

(3) Guareschi ha dimostrato (*Atti della R. Accademia dei Lincei*, 1878, vol. II) che la taurina è difficilmente ossidata dal permanganato potassico; solo una parte (circa la metà) è trasformata in acido solforico; non è improbabile che si formi dell'acido solfoacetico:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2.SO^2.OH. \end{array}$$

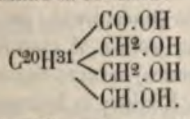
Queste esperienze debbono essere continuate. La resistenza della taurina agli agenti ossidanti va d'accordo col fatto che questa sostanza entro l'organismo animale si trasforma solo in parte in acido solforico, la maggior parte passa nelle urine allo stato di *acido taurocarbamico* (Salkowski):

$$\begin{array}{l} CH^2.NH.CONH^2 \\ | \\ CH^2.SO^2.OH. \end{array}$$

Acido colico o colalico: $C^{24}H^{40}O^5$. — L'acido colalico, che è il prodotto di sdoppiamento comune degli acidi glicocolico e taurocolico, non si trova nella bile fresca, ma in piccola quantità nelle feci e nell'intestino crasso. In certi casi di itterizia trovasi nell'intestino.

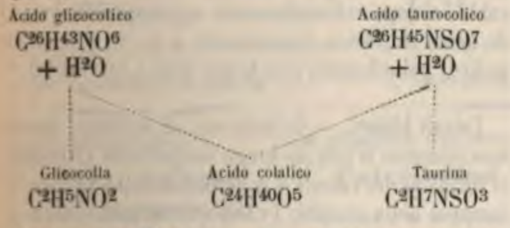
L'acido colico è un composto bianco di sapore amaro e poi un poco dolciastro; esiste allo stato amorfo, ceroso, poco solubile nell'acqua, solubile nell'etere, ed allo stato cristallizzato (dall'etere acquoso per evaporazione spontanea) in cristalli trasparenti, insolubili nell'acqua. Dà la reazione di Pettenkofer.

L'acido colico: $C^{24}H^{40}O^5$ anidro fonde a 195°. Col jodo forma un composto azzurro simile al joduro d'amido (Mylius). Ossidato col permanganato potassico fornisce insieme all'acido acetico, dell'acido ftalico. Furono fatte molte ricerche su questo acido in questi ultimi anni, ma la sua costituzione è ancora ignota; alcuni dànno la formola:



Scaldato verso 200° o fatto bollire a lungo cogli acidi perde $2H^2O$ e si trasforma prima in *acido coloidico* (1): $C^{24}H^{38}O^4$, poi perde ancora H^2O e dà la *dislisina* (2), che è una materia amorfa resinosa che trovasi nell'intestino e nelle feci; fatta bollire con soluzione alcolica di potassa la dislisina rigenera l'acido colalico. Anche la dislisina dà la reazione di Pettenkofer. Il colalato di calcio si trova alle volte nelle concrezioni intestinali dei ruminanti.

L'acido colico è il comune prodotto di decomposizione degli acidi glicocolico e taurocolico; possiamo quindi far vedere i rapporti tra questi acidi e la taurina e glicocolla che ne derivano, nel modo seguente:



REAZIONE DI PETTENKOFER PER GLI ACIDI BILIARI. — Gli acidi biliari, glico e taurocolico, l'acido colalico e la dislisina e i loro sali danno la reazione seguente, bellissima e sensibilissima, che devesi a Pettenkofer (3) e dicesi appunto *reazione di Pettenkofer per gli acidi biliari*.

Alla soluzione contenente gli acidi biliari o i loro sali o anche un poco di bile si aggiungono alcune goccie di una soluzione acquosa di zucchero (p. 1 in p. 4 d'acqua), poi a poco a poco si aggiunge dell'acido solforico concentrato. Appena il liquido intorbida e incomincia a colorarsi bisogna raffreddare il tubo agitandolo nell'acqua e aggiungere adagio adagio l'acido solforico. Si ha così un liquido colorato in roseo, rosso e poi porporino. Se non si raffredda e si mette l'acido solforico tutto in una volta il liquido diventa quasi nero e non si manifesta bene la colorazione porporina.

Essendochè le sostanze albuminoidi potrebbero colla soluzione di zucchero e coll'acido solforico concentrato dare una reazione simile a quella degli acidi biliari, così per ricercare questi nel sangue, nell'urina, ecc. è bene operare come segue. Si evapora l'urina a secco oppure si coagula il sangue addizionato con vol. 2 di acqua, si filtra, si evapora a bagno maria ed il residuo secco si esaurisce con alcol concentrato. Così rimangono insolubili le materie albuminoidi mentre si sciolgono i sali degli acidi biliari. Si scioglie il residuo lasciato dall'evaporazione dell'alcol in poca acqua, si aggiunge un poco di zucchero in polvere, poi a goccia a goccia dell'acido solforico previamente diluito con egual volume di acqua e raffreddato. La miscela si scalda un poco; si lascia raffreddare e la soluzione che era torbida si fa limpida. Il colore del liquido passa al ranciato, al rosso e al porpora; poi in ultimo, al giallo. L'acido in eccesso e una temperatura sopra 70° ostacolano questa reazione.

Mylius ed altri hanno spiegato questa reazione nel seguente modo: l'acido solforico agendo sopra lo zucchero produce del furfurolo o aldeide piromucica: $C^4H^3O.CHO$ (sostanza che si forma sempre per decomposizione degli idrati di carbonio), e lo stesso acido solforico agendo sugli acidi biliari mette in libertà dell'acido colalico, il furfurolo agendo sull'acido colalico dà luogo alla colorazione. Questa reazione non è data dalla taurina nè dalla glicocolla.

(1) L'acido coloidico secondo Hoppe-Seyler è una miscela di dislisina con acido colalico e acido colonico.

(2) *Dislisina* (da δυς *difficile* e λυσίς *solubile*), nome dato da Berzelius.

(3) Pettenkofer Massimiliano, nato nel 1818 in Lichtenheim in Baviera. Dottore in Medicina, professore di Chimica medica e poi di Igiene nell'Università di Monaco.

Sono celebri le sue ricerche sulla respirazione e sul ricambio materiale fatte insieme con Voit; molte ricerche fece sulla ventilazione, sulla disinfezione, sulla quantità dell'anidride carbonica nell'atmosfera, ecc. La reazione degli acidi biliari collo zucchero fu da lui scoperta nel 1844; indicò un metodo pel dosamento dell'anidride carbonica nelle acque (1860 e 1871) e un reattivo per distinguere l'acido carbonico libero dal semi-combinato (1875); sulla eliminazione dell'azoto gassoso dall'organismo animale, con Voit (1881).

Si può sostituire allo zucchero un poco di furfurolo e la reazione che si ha è egualmente bellissima e sensibile.

La reazione riesce bellissima impiegando l'inulina (Vitali). Il liquido violetto contiene un composto che allo spettroscopio dimostra due bande di assorbimento, una presso F, e l'altra fra D ed E vicina a quest'ultima linea (Vitali).

Pigmenti o materie coloranti biliari. — Le materie coloranti della bile sono essenzialmente due: la ***bilirubina*** e la ***biliverdina;*** la prima trovasi specialmente nella bile umana e dei carnivori, la seconda specialmente nella bile degli erbivori e degli animali a sangue freddo. Hanno la composizione seguente:

Bilirubina . . . . . $C^{32}H^{36}N^4O^6$
Biliverdina . . . . . $C^{32}H^{36}N^4O^8$

la seconda è più ossigenata della prima.

In piccola quantità trovansi altri due pigmenti:

Bilifucsina . . . . . $C^{32}H^{40}N^4O^8$
Biliprasina . . . . . $C^{32}H^{44}N^4O^{12}$

Si noterà la somiglianza di composizione di queste quattro sostanze; tutte quattro contengono la stessa quantità di carbonio e di azoto.

La biliverdina proviene dall'ossidazione della bilirubina. Infatti lasciando all'aria una soluzione di bilirubina si ha la biliverdina (Maly):

$$C^{32}H^{36}N^4O^6 + O^2 = C^{32}H^{36}N^4O^8.$$

La bilirubina può estrarsi convenientemente dai calcoli biliari, ove esiste allo stato di sale calcare.

La bilirubina è una sostanza rossa amorfa, ma che può aversi anche cristallizzata in cristalli ben formati di color rosso scuro con riflesso porporino. È insolubile nell'acqua, poco nell'alcol e nell'etere, solubile nel cloroformio a caldo, nel benzene e solfuro di carbonio. Ha funzione acida; i bilirubinati alcalini sono solubili nell'acqua; quelli alcalino-terrosi sono insolubili; una soluzione ammoniacale di bilirubina dà un precipitato bruno di ***bilirubinato di calcio:***

$$C^{32}H^{34}CaN^4O^6.$$

La bilirubina cogli agenti riduttori si trasforma in ***idrobilirubina***, sostanza molto simile alla ***urobilina*** che trovasi nell'urina.

Vi ha uno stretto rapporto fra la ***bilirubina***, la ***ematina*** ed ***ematoporfirina*** e la ***urobilina***.

La ***biliverdina*** è una polvere verde insolubile nell'acqua, etere e cloroformio, solubile nell'alcol ed acido acetico. Essendo insolubile nel cloroformio e solubile nell'alcol può separarsi dalla bilirubina.

La biliverdina ridotta col solfuro di ammonio, o per mezzo di certi batteri, rigenera la bilirubina; anch'essa per riduzione con idrogeno nascente dà la idrobilirubina.

Reazioni dei pigmenti biliari. — La ***bilirubina*** e la ***biliverdina*** dànno la così detta ***reazione di Gmelin***. In un bicchiere a calice si versano 5 o 10 cm³ di acido nitrico, contenente dei vapori rossi; d'altra parte si diluisce la bile con acqua e con precauzione si versa sull'acido in modo di non mescolare i due liquidi. Così si opera direttamente coll'urina itterica. Nella zona di contatto dei due liquidi si osservano delle zone colorate successivamente dall'alto al basso in verde, azzurro, violetto, rosso e infine giallo. Colorazioni dovute a prodotti di ossidazione, che è tanto più profonda negli strati vicino all'acido nitrico.

Si può anche riconoscere i pigmenti biliari trattando i liquidi in cui si vogliono cercare con acido solforico diluito, esaurire il liquido acidulato con cloroformio caldo, poi evaporare questo; il residuo con un poco di acido nitrico, carico di vapori nitrosi, dà la colorazione successiva verde, azzurra, violetta, rossa e gialla che caratterizzano la biliverdina, e in genere i pigmenti biliari.

La ***bilirubina*** sciolta in cloroformio e mescolata con acido solforico concentrato, poi con una piccola quantità di nitro, colora il cloroformio prima in verde, poi in azzurro, azzurro rosso, rosso e giallo.

La ***reazione di Ehrlich*** la bilirubina si eseguisce aggiungendo ad una soluzione cloroformica di bilirubina una o due volte il suo volume di una soluzione di solfodiazobenzene, poi un poco d'alcol sino ad avere un liquido omogeneo; il color giallo del liquido passa al rosso. Se poi si aggiunge a goccia a goccia dell'acido cloridrico diluito il colore passa al violetto, poi all'azzurro. Se infine si versa con cura la soluzione azzurra sopra una soluzione di potassa, in modo che i liquidi non si mescolino, si osserva uno strato inferiore alcalino verde, uno strato superiore acido azzurro e nel mezzo una zona neutra rossa.

La soluzione di solfodiazobenzene si può preparare sciogliendo gr. 1 di acido solfanilico in acqua calda, e dopo raffreddamento aggiungendo gr. 15 di acido cloridrico concentrato e gr. 0,1 di nitrito sodico, poi diluendo con acqua sino a cm³ 1000.

Calcoli biliari. — In molti casi di malattia, quando specialmente la bile sta lungo tempo nella cistifellea, si formano dei calcoli o concrezioni biliari; come ad esempio nella cirrosi, i calcoli si formano nella cistifellea o nei condotti biliari. Hanno aspetto e composizione variabile (fig. 222).

Nella specie umana, e principalmente nei vecchi e nelle donne, sono più frequenti i ***calcoli costituiti essenzialmente da colesterina;*** hanno colore biancastro o verdastro, sono più leggieri dell'acqua e perciò non sono bagnati dall'acqua; sono porosi; traslucidi, appena estratti si fanno opachi all'aria; sono teneri, alle volte hanno struttura cristallina radiata, che si osserva bene quando il calcolo è spaccato (fig. 223), il nucleo è formato da pigmenti, o da muco o da sali

minerali. Bruciati questi calcoli lasciano poca materia minerale (fosfati o solfati di calcio). Alle volte sono cerosi, con struttura concoide.

Un calcolo a base di colesterina tolto dalla cistifellea di una donna di 34 anni, e analizzato da Bittmann, aveva la composizione seguente:

Colesterina	79,88 %
Grasso	0,80 »
Acqua	7,41 »
Fosfato ammonico-magnesico	3,23 »
Glico e taurocolato di sodio e poca materia colorante . .	5,28 »
Muco e materia colorante .	2,67 »
Perdite, ecc.	0,73 »

Un altro, analizzato da Planta e Kékulé, aveva la composizione seguente:

Colesterina	90,82 %
Materia colorante	0,20 »
Grasso	2,02 »
Muco	1,35 »
Materie della bile	0,79 »
Sali	0,28 »
Acqua	4,89 »

I *calcoli ricchi di pigmenti, specialmente di bilirubina* sono frequenti negli erbivori, rari nell'uomo; hanno colore rosso o ranciato, frattura resinosa o terrosa; la loro polvere vista al microscopio appare rossa per trasmissione e verde scura per riflessione. Sono friabili, più pesanti dell'acqua. Scaldati si decompongono senza fondere nè infiammarsi. Contengono un poco di colesterina, ma principalmente il bilirubinato di calcio o anche il biliverdinato di calcio.

Ecco l'analisi di uno di questi calcoli:

Pigmenti biliari	61,36
Colesterina } Grasso }	1,35
Sali biliari	2,75
Acqua	8,00
Ceneri	13,14

Rari sono i calcoli biliari costituiti essenzialmente da materia minerale; in questo caso però contengono principalmente carbonato di calcio con poco

Fig. 222. — Calcoli biliari.

Fig. 223. — Calcoli di colesterina.

fosfato di calcio e fosfato ammonico-magnesico. Ad esempio il seguente (Ritter):

Muco } Pigmenti }	14,2
Materie minerali	80,3

di cui:

Carbonato calcare . . .	64,6
Fosfato di calcio	12,3
» ammonico-magnesico	3,4

Un metodo sistematico per l'analisi di questi calcoli sarebbe il seguente: una porzione si polverizza, si secca a 100° per dosare l'acqua, poi si brucia per dosare e analizzare le ceneri. Un'altra porzione polverizzata e disseccata si fa bollire con acqua, e si avrà:

<table>
<tr><td rowspan="3">Una soluzione acquosa che contiene:
Sali biliari e poca **Materia minerale.**</td><td colspan="3">Il residuo si esaurisce con una miscela di alcol ed etere:</td></tr>
<tr><td rowspan="2">La soluzione contiene:
Colesterina.
Si evapora e si fanno i saggi di questa.</td><td colspan="2">Il residuo si tratta con acido cloridrico:</td></tr>
<tr><td>La soluzione contiene:
Acido fosforico, Ferro, Calcio, Magnesio e traccie di **Rame.**</td><td>Il residuo contiene:
Bilirubina.
Si scioglie in cloroformio, si agita con acido solforico e piccola quantità di nitro; il cloroformio si colora in verde, azzurro, rosso.
Il residuo insolubile nel cloroformio può contenere prodotti di alterazione dei pigmenti (**biliprasina,** ecc.)</td></tr>
</table>

Succo intestinale o succo enterico. — Difficilmente si può aver puro questo succo che si secerne da piccole glandule a tubi, diffuse in tutta la superficie dell'intestino e dette anche *glandule del Lieberkühn*, eccetto nella parte superiore del duodeno e vicino al piloro ove invece trovansi delle glandule a grappoli dette *glandule del Brünner* le quali secernono un liquido quasi identico al succo gastrico. Thiry è riuscito ad ottenere del succo intestinale di cane abbastanza puro e vi trovò in parti 100:

Acqua	97,59
Residuo fisso	2,41
Materie proteiche	0,80
Altre materie organiche	0,73
Sali	0,88

Era un liquido opalescente, giallastro, molto alcalino.

Colin l'ottenne dall'intestino di cavallo, non allo stato di molta purezza, ma però molto attivo ed era un liquido giallastro, fluido, salato, alcalino che aveva la composizione:

Acqua	98,10
Residuo fisso	1,90
Materie organiche	0,45
Ceneri	1,45

Lehmann lo raccolse dall'intestino della capra.

Secondo Pregl (1896) il succo intestinale del *montone* contiene:

Acqua	970,05
Albumina e globulina	18,09
Albumosi e mucina	1,27
Urea	2,29
Altre materie organiche	3,30
Carbonato di sodio	3,69
Ceneri in più	1,27

Questo campione aveva il peso specifico 1,014.

Nel succo intestinale vi è un fermento, la *lattasa*, che ha la funzione di sdoppiare il lattosio in glucosio e galattosio.

La funzione principale del succo enterico è quella del potere inversivo, cioè trasformare il saccarosio in glucosio (Cl. Bernard) e ciò è dovuto ad un fermento detto *invertasa* o *invertina*. Contiene anche un fermento amilotico ma poco attivo; non contiene fermenti capaci di agire sui grassi nè sugli albuminoidi.

Gas intestinali. — I gas che si trovano nell'intestino sono: N, CO^2, O, H, CH^4, H^2S e $CH^3.SH$. La composizione quantitativa varia secondo le diverse parti dell'intestino in cui si trovano.

I gas del retto hanno, secondo il regime alimentare, la composizione seguente (Ruge):

	Regime		
	latteo	con legumi	con carne
N	36,7	18,9	64,4
CO^2	9,0	21,0	8,4
H	54,2	4,0	0,7
CH^4	—	55,9	26,4
H^2S	—	traccie	—

L'idrogeno ed il metano provengono unicamente da fermentazioni.

L'azoto proviene in gran parte dall'aria esterna e in parte molto probabilmente da profonda decomposizione degli albuminoidi.

L'acido solfidrico vi si trova in piccola quantità sia perchè viene riassorbito, sia perchè le fermentazioni microbiche ne producono poco. Il metilmercaptano è il composto gasoso che dà ai gas intestinali principalmente un odore sgradevolissimo.

L'CO^2 proviene da fermentazione e dai carbonati alcalini decomposti dagli acidi del chimo stomacale.

Calcoli intestinali. — Si trovano alcune volte nell'intestino dell'uomo e degli animali de' calcoli più o meno grossi. Generalmente sono costituiti da fosfato ammonico-magnesico, da grassi, fosfato di calcio, ecc. Nel cavallo specialmente sono frequenti e possono arrivare al peso di più d'un chilogrammo.

In parti 100 di calcoli intestinali di cavallo Koury trovò le sostanze seguenti:

	I.	II.
Fosfato ammonico-magnesico	50,15	63,25
» tricalcico	8,75	4,26
Carbonato di calcio	1,25	1,29
Silicato di alluminio	23,83	14,30
Sostanze organiche	14,63	14,52
» diverse	1,40	2,38

Starke trovò in due calcoli intestinali 83,2 e 98,2 % di fosfato ammonico-magnesico.

Mörner analizzò (1896) 5 calcoli intestinali trovati (insieme ad altri) in un contadino. Pesavano da grammi 7 a 12. Erano di color grigio chiaro, a faccette multiple; in due casi il centro conteneva un nocciolo di prune, in tre il nucleo era formato da cellulosa e cristalli di fosfato ammonico-magnesico. In un caso l'inviluppo che formava la massa principale conteneva:

Fosfato ammonico-magnesico	82,23
Fosfato di calcio	5,24
Fosfato di magnesio	1,64
Carbonato di calcio	1,61
Saponi di calcio	0,75
Grassi neutri	0,20
Materie organiche	1,90
Acqua e altre sostanze	6,43

Brevi cenni sui fenomeni chimici della digestione. — In causa delle numerose reazioni chimiche che hanno luogo nei liquidi, nei tessuti e nelle cellule dell'organismo animale vi ha giornalmente un gran consumo di materia che si elimina insieme all'acqua, mediante i polmoni, l'urina, le feci, la traspirazione.

Le perdite giornaliere in acqua del corpo umano, secondo Pettenkofer e Voit, si possono riassumere così:

	In riposo	In lavoro
Per l'urina . . .	gr. 1212	1155
» le feci . . .	» 110	77
» la perspirazione	» 931	1727
	gr. 2253	2959

che corrisponde a circa 5-6 % del totale peso del corpo. Circa 16 % di quest'acqua è prodotta entro l'organismo per combustione dell'idrogeno delle materie organiche.

Nello stato normale le sostanze che debbono passare nel sangue e da questo ne' vari tessuti per riparare ai bisogni della respirazione e delle funzioni nutritive, sono fornite dagli alimenti. Gli alimenti constano essenzialmente di sostanze albuminoidi, grassi, idrati di carbonio e materie minerali.

Per una razione giornaliera di gr. 3448 di alimento la proporzione dei vari principi alimentari è la seguente (Moleschott):

Materie minerali	gr. 30
Albuminoidi	» 130
Grassi	» 84
Idrati di carbonio . . .	» 404
Acqua	» 2800

Troppa forse è la quantità totale dell'acqua.

Perchè siano assorbiti ed assimilati bisogna che questi principi alimentari vengano convenientemente trasformati. Gli agenti che producono queste trasformazioni si dicono *agenti digestivi* e la funzione degli organi adibiti a questo scopo dicesi *digestione*. I principali cambiamenti che subiscono gli alimenti succedono nell'apparecchio digestivo o tubo gastroenterico; qui gli alimenti triturati rimangono per qualche tempo e si impregnano dei liquidi o succhi che debbono trasformarli. Questi liquidi o succhi digestivi sono la saliva, il succo gastrico, il succo pancreatico, la bile, il succo intestinale od enterico. L'azione che esercitano questi succhi è un'azione quasi puramente chimica, ma molto complessa ed ancora non in tutti i punti completamente chiarita. Ogni succo digestivo ha una funzione sua propria. Facciamo osservare che i fenomeni chimici della digestione sono più complicati a mano a mano che dalla saliva si va al succo gastrico, alla bile, al succo pancreatico e succo intestinale.

La *saliva* serve non solo a formare il bolo alimentare e facilitarne il passaggio nello stomaco ma agisce chimicamente, per la sua *ptialina*, sugli *idrati di carbonio* e sovratutto sulle sostanze amidacee che in parte saccarifica e trasforma in maltosio.

È stato il primo Leuchs nel 1831 a riconoscere che la saliva ha la proprietà di saccarificare l'amido e specialmente l'amido cotto.

L'amido per l'azione della ptialina è successivamente trasformato in eritrodestrina, acroodestrina, isomaltosio e maltosio. Secondo le ricerche di Lintner e Düll questa trasformazione avrebbe luogo secondo le equazioni seguenti:

$$1)\ \underbrace{(C^{12}H^{20}O^{10})^{54}}_{\text{Amidulina}} + 3H^2O = \underbrace{[(C^{12}H^{20}O^{10})^{17}.C^{12}H^{22}O^{11}]^3}_{\text{Eritrodestrina}}.$$

$$2)\ [(C^{12}H^{20}O^{10})^{17}.C^{12}H^{22}O^{11}]^3 + 6H^2O = \underbrace{[(C^{12}H^{20}O^{10})^5.C^{12}H^{22}O^{11}]^9}_{\text{Acroodestrina}}.$$

$$3)\ [(C^{12}H^{20}O^{10})^5.C^{12}H^{22}O^{11}]^9 + 45H^2O = \underbrace{54C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Isomaltosio}}.$$

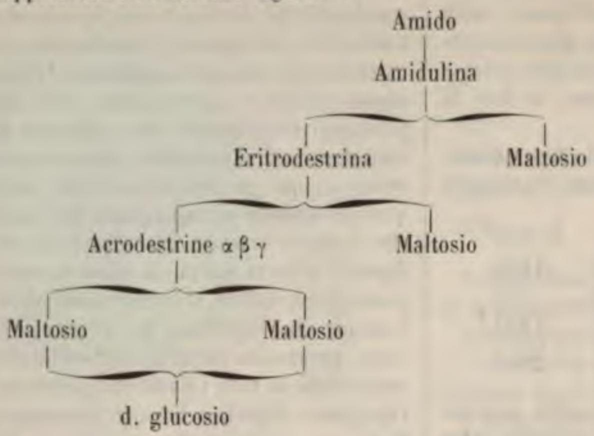
$$4)\ 54C^{12}H^{22}O^{11} = \underbrace{54C^{12}H^{22}O^{11}}_{\text{Maltosio}}.$$

Secondo Bordonneau e O' Sullivan dall'*amido* si ha successivamente:
Per azione della diastasi e degli acidi:

		Potere rotatorio
Amilodestrina o amidulina che con jodo si colora in azzurro	. . . . . .	$[\alpha]_D = +194°,8$
Destrine	eritrodestrina, che con jodo si colora in rosso violaceo	$+186°$
	acrodestrina $\alpha\beta\gamma$, non si colorano	»
	maltodestrina, »	$+174°$
Maltosio	riduce il liquido di Fehling . . / non riduce il reattivo Barfoed (1)	$+138°,1$
Destrosio	= riduce tuttedue i detti reattivi	$+53°,1$

(1) Acetato neutro di rame.

La trasformazione dell'amido in glucosio per l'azione degli acidi diluiti (e della ptialina secondo alcuni) si rappresenta collo schema seguente:



In modo analogo il glicogeno è trasformato dalla ptialina.

La saliva non trasforma dunque l'amido in glucosio come si credeva una volta, ma solamente in *maltosio;* si forma anche una traccia di glucosio, ma per un poco di *maltosa* che contiene.

L'azione della saliva è massima a 40°. Nella saliva, nel succo pancreatico e nel succo intestinale vi sono poi degli enzimi invertivi che trasformano il saccarosio, il maltosio ed il lattosio nei corrispondenti glucosi. Nella saliva e nel succo pancreatico vi è la *maltosa* che trasforma il maltosio in glucosio, nel succo intestinale vi sono inoltre la *invertina* che trasforma il saccarosio in glucosio e levulosio e la *lattasa* che decompone il lattosio. Le diverse sostanze feculenti ed amidacee sono saccarificate in tempi diversi dalla saliva. È poi da notare che la saliva rimanendo solo per poco tempo in contatto cogli alimenti, l'azione saccarificante è limitata e si compie poi col succo pancreatico e intestinale.

Il *succo gastrico* ha la funzione precipua di digerire le materie albuminoidi.

Spallanzani (1) il primo studiò il succo gastrico dell'uomo e degli animali sugli albuminoidi, sull'albume d'ovo coagulato, e dimostrò che li discioglie.

Questi risultati di Spallanzani furono confermati dalle classiche ricerche di Tiedemann e Gmelin (2), di Beaumont e Müller; Müller attribuì pel primo la digestione gastrica ad un *fermento organico*, che è poi la *pepsina* scoperta da Schwann nel 1836 e da Washmann nel 1839.

La pepsina ha bisogno del concorso di un acido per poter trasformare gli albuminoidi in albumosi e in peptoni e quest'acido è l'acido cloridrico od anche l'acido lattico.

Non tutti gli acidi in presenza della pepsina hanno la stessa azione peptonizzante; secondo A. Mayer e Petit gli acidi si succedono nel seguente ordine di attività decrescente:

(1) Spallanzani Lazzaro, grande naturalista, nato nel 1829 in Scandiano presso Modena e morto nel 1799 in Pavia ove era professore nell'Università.

Debbonsi a Spallanzani le prime e più importanti scoperte sulla digestione, sulla fecondazione, sulla respirazione, sulle fermentazioni, ecc.; anche la Mineralogia, la Geologia e la Fisica terrestre debbono molto a Spallanzani. I suoi opuscoli di *Fisica animale e vegetabile* furono tradotti in parecchie lingue. I suoi viaggi nelle Due Sicilie, nell'Appennino e nei Colli Euganei sono interessantissimi; vi sono idee importanti sui vulcani e sull'azione del vapor d'acqua sulle roccie; fece a questo proposito delle esperienze che potrebbero avere interesse per la storia della dissociazione e dello stato sferoidale. Il suo metodo di osservare, dice Tiedemann, deve essere considerato come un capo d'opera di applicazione della logica. È da deplorare che manchi un'edizione unica, *completa*, delle sue Opere.

(2) Dopo le ricerche di Spallanzani le più importanti ricerche chimico-fisiologiche sulla digestione sono quelle di Tiedemann e Gmelin, *Die Verdauung nach Versuchen;* 2 volumi, Heidelberg 1826 e 1831.

Tiedemann Friedrich, nato in Cassel nel 1781, morto in München nel 1861. Grande anatomico e fisiologo.

Gmelin Leopoldo, nato a Göttingen nel 1788, morto a Heidelberg nel 1853. Dal 1814 al 1851 fu professore di Medicina e di Chimica in Heidelberg. Cominciò la sua carriera con studi di Chimica minerale; nel 1822 scoprì il ferricianuro di potassio o prussiato rosso, detto *sale di Gmelin;* nel 1826 dimostrò l'esistenza di due arseniati di sodio con 12 e con $7H^2O$ di cristallizzazione; scoprì la taurina (1824), la reazione caratteristica delle materie coloranti biliari coll'acido nitrico, ecc. Scrisse un grande *Trattato di Chimica minerale ed organica* in 11 volumi, il più completo che si conosca sino al 1860.

Acido	Azione
Acido cloridrico	attivissimi
» nitrico	attivissimi
» ossalico	attivissimi
» solforico	attivissimi
» lattico	meno attivi
» tartarico	meno attivi
» formico	poco attivi
» succinico	poco attivi
» acetico	poco attivi
» butirrico	inattivi
» salicilico	inattivi

I sali acidi quali il fosfato acido di sodio non possono sostituire gli acidi liberi. Dove sono discordi i chimici è sulla natura dei prodotti della digestione stomacale.

Benchè non sia ancora assolutamente provato si ammette dai più che la peptonizzazione consista in una decomposizione dell'albuminoide per idratazione o idrolisi.

Secondo le ultime ricerche parrebbe che l'albumina sia trasformata prima in acidalbumina e questa sia poi scissa in ***protalbumosi*** e ***eteroalbumosi*** o ***disalbumosi*** e questi successivamente trasformati in ***deuteroalbumosi*** e finalmente in ***peptoni***. I peptoni peptici sono denominati da Kühne ***amfipeptoni***.

Nella digestione gastrica si avrebbero quindi le trasformazioni successive seguenti:

Materia proteica
|
Acidalbumina
|
Albumosi primarie
|
Albuminosi secondarie
|
Amfipeptone.

Secondo Sabanejeff (1893) mentre l'albumina ha un peso molecolare di circa 15,000, il *protalbumosi* l'avrebbe di circa 2400, un poco meno l'eteroalbumosi e circa 400 il peptone.

Ma i dati scientifici su cui si basano queste trasformazioni e questi numeri sono ancora poco sicuri.

Il ***succo pancreatico*** serve alla digestione delle sostanze albuminoidi, dei grassi e degli idrati di carbonio (Cl. Bernard e Corvisart, 1856).

Il fermento ***tripsina*** o ***pancreatina*** trasforma gli albuminoidi in ***peptoni pancreatici*** cioè in prodotti solubili ed assorbibili.

La digestione degli albuminoidi si fa dal succo pancreatico indipendentemente dal succo gastrico, e in due periodi: nel primo per idratazione si formano dei veri peptoni come quelli del succo gastrico, poi questi subiscono una trasformazione più profonda e finalmente si forma molta tirosina e leucina per scomposizione di una parte del peptone.

Secondo le ricerche di Kühne e Chittenden, nella digestione pancreatica gli albuminoidi vengono sdoppiati in due specie di peptoni, di cui una comprende i così detti ***emipeptoni*** che si scompongono successivamente mentre l'altra comprende i così detti ***antipeptoni*** che non sono scomposti in amidoacidi dalla tripsina. Parrebbe dunque che la molecola albuminoide contenendo un gran numero di nuclei atomici si scomponga facilmente per metà, e l'altra metà sia più difficilmente scomponibile; il primo si considera come ***emigruppo*** e il secondo come ***antigruppo***. È da notarsi che tanto l'un gruppo quanto l'altro conterrebbero nuclei grassi e nuclei aromatici.

Nella digestione stomacale non ha luogo probabilmente la formazione di leucina e di tirosina e perciò rimangono uniti i due gruppi emi ed anti e ne risulta quel peptone che dicesi ***amfopeptone***; invece nella digestione pancreatica l'amfopeptone si forma prima, poi si suddivide subito nei due gruppi. La digestione pancreatica si può quindi, secondo le ricerche di Kühne rappresentare con uno schema come il seguente:

Albuminoide primitivo
|
Deuteroalbumosi
|
Amfopeptone
|
Antipeptone — Emipeptone
|
Leucina — Tirosina — Acido aspartico — Triptofano ecc.

Il succo pancreatico contiene inoltre un fermento, ***steatoplasi*** che saponifica i grassi, ed un terzo fermento ***amiloptasi*** che saccarifica le materie amidacee in maltosio e trasforma il glicogeno in glucosio; l'amiloptasi saccarifica anche l'amido crudo.

Il ***succo intestinale*** per la sua alcalinità tende a neutralizzare gli acidi del succo gastrico e gli acidi organici prodotti dai batteri; perciò il chimo o poltiglia alimentare assume reazione alcalina; nel grosso intestino le materie assumono ancora reazione acida ma all'estremo del grosso intestino hanno poi reazione quasi neutra.

Il succo intestinale contiene anche tre fermenti invertivi; la ***invertina*** o ***invertasi*** che trasforma il saccarosio in glucosio e levulosio, la ***maltasi*** che trasforma il maltosio in glucosio e la ***lattasi*** che trasforma il lattosio in glucosio e galattosio; il maltosio prodotto dalla digestione salivare e pancreatica è qui trasformato in glucosio.

Secondo Röhmann e Lappe (1895) è facile seguire qualitativamente e quantitativamente lo sdop-

piamento del lattosio colla mucosa dello intestino tenue.

Essi hanno operato sull'intestino tenue del vitello, del bue, del cane giovane e adulto. Si lava l'intestino con acqua, lo si apre, si raschia la mucosa, o meglio si fa passare tutto l'intestino in una macchina a triturare.

Sullo zucchero di latte, in presenza di timolo o di fluoruro di sodio, si fece agire direttamente la polpa così ottenuta e gli estratti di questa polpa furono preparati lasciandola per 24 ore a contatto con quattro volte il suo peso d'acqua satura di cloroformio o di timolo. Dopo qualche ora di digestione a 30° si cercò il glucosio colla fenilidrazina. Si osservò sempre uno sdoppiamento del lattosio, eccetto che coll'intestino del bue. I precipitati che l'alcol produce negli estratti d'intestino tenue hanno le stesse proprietà degli estratti stessi e producono uno sdoppiamento che fu constatato non solo colla fenilidrazina ma anche colla fermentazione.

L'attività della trasformazione fu misurata dosando il potere riduttore dei liquidi in esperienza, subito dopo il miscuglio a 30° della soluzione di lattosio colla soluzione diastasifera e poi dopo sei e ventiquattro ore. Coll'intestino di cane giovane si osservò l'effetto più rapido.

Nel succo intestinale vi sono poi molti microbi in cui si producono reazioni chimiche svariatissime ed è qui che gli albuminoidi subiscono un vero processo putrefattivo con formazione di indolo, scatolo, metilmercaptano, acidi amidati, ptomaine, ecc.

Questi batteri agiscono anche sugli idrati di carbonio producendo delle vere fermentazioni; il *bacterium termo* secerne una diastasi che saccarifica l'amido. Questi batteri producono acido lattico, acido formico, acetico ecc., insieme a dell'*alcol* e a dei gas, quali CH^4, H^2, CO^2 e forse anche dell'N. La cellulosa stessa può fermentare con produzione di CH^4 e CO^2 (Hoppe-Seyler); la cellulosa che è un corpo così stabile e che resiste bene agli agenti digerenti ed anche ai fermenti butirrico e lattico è invece decomposta dal *bacillus amylobacter* e si trasforma in acido butirrico ed acetico, anidride carbonica, idrogeno e metano (V. pagg. 218 e 219).

La *bile* infine contribuisce alla digestione perchè: 1° sebbene non digerisca gli albuminoidi, pure in presenza del chimo stomacale acido si mettono in libertà gli acidi biliari che precipitano gli albuminoidi e gli albumosi; 2° benchè non saponifichi i grassi nè saccarifichi gli amilacei, pure mescolata al succo pancreatico ne favorisce il potere digerente. Emulsiona i grassi, però in modo meno stabile del succo pancreatico.

La bile è utile anche sotto altri riguardi.

Glandule senza condotti escretori, ed altri organi.

Tiroide. Jodotirina o Tirojodina. — La *tiroide* e il *timo* sono due glandule in intimo rapporto anatomico con le porzioni cervicale e toracica dell'apparecchio respiratorio.

La *tiroide* (*glandula thyreoidea*) giace trasversalmente innanzi sull'origine della trachea.

Il parenchima della glandula è molto vascoloso (da ciò il nome di *ganglion vasculosum*); il tessuto di questa glandula è molto ricco di vasi, con fibre elastiche e contiene delle piccole cavità o lobuli. Queste cavità contengono un fluido albuminoso, filante, alquanto giallastro ove nuotano corpuscoli linfatici in degenerazione e pochi globuli rossi sanguigni. I linfatici che stanno attorno ai lobuli contengono pure la stessa materia filante, che è insolubile nell'acqua calda o fredda e nell'alcol ed è molto analogo alla mucina.

Il succo della glandula tiroide ottenuto per compressione contiene: leucina, xantina, sarcina, ipoxantina, acido succinico, acido lattico, colesterina, acidi grassi volatili.

Tambach (1896) ha ottenuto dalla glandula tiroide una sostanza in cristalli che riconobbe identica colla *inosite*. Vi si trova in quantità superiore a quella di altre parti del corpo. È noto che la inosite fu trovata nei muscoli e specialmente nel cuore, nei polmoni, reni, cervello, milza, fegato, ecc. L'autore ne trovò 0,04 % nel cervello, 0,076 nei reni e 0,5-0,8 % nelle glandule tiroidi.

Oidtmann ha fatto le 3 analisi seguenti della tiroide:

Sostanze in 1000 parti	Donna vecchia	Bambino di 15 giorni	Cane vecchio
Acqua	822,4	772,0	686,6
Materie organiche . .	176,6	223,4	302,8
Sali minerali	0,9	4,5	10,6

La tiroide è stata analizzata specialmente da Fränkel e poi principalmente da Baumann (1) e da

(1) Eugenio Baumann nacque nel 1846 in Cannstadt. Prima farmacista, poi assistente di Hoppe-Seyler, dottore in Filosofia, e professore di Chimica a Freiburg, ove morì nel novembre 1896.

Interessanti sono i lavori del Baumann: sui derivati della sarcosina, della guanidina, sull'acido sarcosurico, sulle solfuree, sul biuret, ecc.; dimostrò la presenza degli eteri solforici fenolici nell'urina, studiò i prodotti della putrefazione degli albuminoidi e la produzione e formazione dei composti aromatici

Baumann e Roos (1894-96) che vi trovarono le sostanze seguenti:

1° *Tireoantitossina*. — Fränkel (1895) tratta le glandule tiroidi successivamente con acqua fredda e poi con acqua calda. Si fa bollire il liquido poi si tratta con acido acetico a goccia a goccia per precipitare tutte le albumine e le nucleoalbumine. Il liquido filtrato era attivo, avendo le proprietà delle glandule, mentre il precipitato era inattivo. Perciò Fränkel trattò il liquido con acetato di piombo, filtrò, eliminò il piombo in eccesso coll'acido solfidrico; poi il liquido, filtrato di nuovo, fu evaporato a consistenza sciropposa e ripreso con alcole. La soluzione alcolica trattata con etere od acetone diede un precipitato che fu raccolto, steso su lastre di vetro e disseccato nel vuoto. A questo prodotto fu dato il nome di *tireoantitossina*. La tireoantitossina è descritta come cristallizzata (?) e come fosse l'acetato del principio attivo; ma invece è più probabile che sia amorfa ed abbia l'aspetto di lamelle come il citrato, il tartrato di ferro e composti simili. Mettiamo poi molto in dubbio che sia un acetato.

La *tireoantitossina* precipita col joduro di potassio e di mercurio, col joduro di potassio e di bismuto, coll'acido fosfotunstico. La soluzione alcolica dà un voluminoso precipitato bianco, col nitrato mercurico.

Fränkel crede che questa antitossina sia un derivato della *guanidina* e dà la formola: $C^6H^{11}N^3O^5$. Noi osserviamo però che il composto ottenuto non dimostra nessuna garanzia di purezza per poterne dedurre con qualche probabilità una formola.

Questa tireoantitossina non precipita col nitrato d'argento ammoniacale, nè dà le reazioni delle basi xantiniche.

2° *Tireoproteide e tireoidina*. — Notkin dà questo nome a due sostanze ch'egli ha estratto dalla glandula tiroide.

La *tireoproteide* sarebbe molto venefica. L'ottenne in lamelle trasparenti (ma senza dubbio amorfe) la cui soluzione dà col cloruro ferrico un precipitato gelatinoso; la soluzione precipita pure col tannino e coll'alcol.

La *tireoidina* depurata sarebbe formata dalla miscela di almeno due albuminoidi di cui uno sarebbe una specie di globulina e l'altro un fermento diastasico o enzima. È venduta in polvere igroscopica, giallastra, che dà una soluzione viscosa. Sarebbe più velenosa della tireoproteide. La tireoidina è usata da Notkin in pillole così composte:

Tireoidina depurata . . .	gr.	0,25
Caolino	»	3,00
Vanillina	»	0,01
Mucilagine di gomma adragante .		q. s.

F. S. A. 25 pillole da conservarsi in vaso. Una o due pillole per giorno.

Per *iniezione*:

Tireoidina	gr.	0,05
Acqua distillata	»	10,0
Cloroformio		*una* goccia

Una siringa di Pravaz per giorno.

3° *Tirojodina o jodotirina*. — Ma chi ha ottenuto il vero principio attivo della tiroide è stato Baumann. Egli crede che l'azione terapeutica della glandula tiroide non sia dovuta a corpi di natura albuminoidea, ma bensì ad un composto organico jodurato. Egli ha estratto da questa glandula un composto organico jodurato, che denomina *tirojodina*, operando nel modo seguente: divise e triturate le glandule si fanno bollire per più giorni con acido solforico al 10 %. Si forma così un precipitato fioccoso, contenente il principio attivo; si separa per filtrazione il precipitato e si estrae ripetutamente con alcole a 85 %. Evaporata la soluzione alcolica si esaurisce il residuo con etere di petrolio per togliere le materie grasse; infine si discioglie in soluzione di soda all'1 %, si filtra e si precipita con acido solforico diluito. Questo precipitato fioccoso, bruno, lavato bene, si dissecca. Il prodotto secco è circa 0,2-0,5 % della glandula tiroide fresca e, secondo le esperienze di Roos, ha la stessa azione terapeutica della glandula tiroide, ed è attivo come una corrispondente quantità di glandula fresca.

Il prodotto così impuro è amorfo, e scaldato si decompone dando odore di basi piridiniche; è quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole, solubile negli alcali diluiti, da cui è riprecipitato cogli acidi. Non manifesta reazioni di composti albuminoidi; contiene però dell'acido fosforico in combinazione organica e contiene anche del jodo che si riconosce fondendo un poco di sostanza con soda caustica e nitrato sodico, sciogliendo il prodotto della calcinazione in acqua e acidulando con acido nitriconitroso; il liquido è giallo e trattato con cloroformio questo si colora in violetto.

In un campione di questa tirojodina Baumann trovò 2,9 % di jodo. Egli poi purificò il composto sciogliendolo nella soda diluita e riprecipitandolo

nell'organismo. Studiò i composti dei mercaptani colle aldeidi, quindi i solfoni e scoprì il *solfonale*. Insieme ai suoi allievi studiò il cresolo, il fenolo ed altri fenoli e le loro trasformazioni nell'organismo, così pure questi studi lo condussero alla conoscenza dell'indossilsolfato potassico e dell'origine dell'indaco nelle urine. Fra le ultime sue ricerche la più importante è la scoperta dei principî attivi della glandula tiroide e della presenza in questa glandula di un composto jodurato (tireojodina); il jodo è dunque un elemento che si trova normalmente nell'organismo.

Dopo la morte di Hoppe-Seyler dirigeva con Kossel il *Zeitschrift für physiologische Chemie*.

con acido solforico ed ottenne un prodotto che conteneva 9,3 % di jodo. Si noti che la quantità di questo prodotto era di gr. 1,098 per gr. 600 di glandula tiroide sgrassata.

Baumann notò inoltre che la tiroide dell'uomo e del porco contengono pure lo stesso composto jodico od uno molto analogo. Non solo, ma trovò il jodo, in piccola quantità, in due gozzi. Invece nel timo di bue e nella caseina del latte non potè trovare traccia di jodo.

Baumann e Roos tornano di nuovo sulla preparazione della tirojodina per ebollizione della glandula tiroide con quattro volte il suo peso di acido solforico diluito al 10 %.

La tirojodina pura è una polvere brunastra, insolubile nell'acqua calda, difficilmente solubile nell'alcol caldo, solubile negli alcali caustici. È ricca di azoto, contiene circa 10 % di jodo e 0,5 % di fosforo.

Per riscaldamento manda odore di basi piridiniche. Il jodo non è separato dagli alcali. La tirojodina si trova nella tiroide in parte combinata con un'albuminoide (*tirojodalbumina*) e in parte con una globulina (*tirojodglobulina*); solo in assai piccola quantità vi esiste libera. Infatti esaurendo la glandula con acqua salata al 7,5 ‰ si sottraggono tutti i composti jodurati e diluendo il liquido con 15 volumi d'acqua poi aggiungendo del solfato di magnesio si precipita una globulina jodurata che ha le proprietà fisiologiche della jodotirina; da questa globulina jodurata si può avere la jodotirina facendola bollire con acido solforico diluito.

Se poi si tratta il liquido salino da cui fu separata la globulina con acido acetico e si fa bollire, ottiensi un coagulo di un albuminoide iodurato; anche questo coagulo, coll'acido solforico diluito dà della tirojodina.

La determinazione di piccole quantità di jodo bisogna eseguirla per via colorimetrica; si fonde la sostanza con potassa e nitro, si scioglie in acqua e si acidula con acido solforico diluito e poco acido nitrico-nitroso, poi si estrae il jodo nel cloroformio, la cui soluzione si confronta con quella eguale preparata da una soluzione titolata di joduro potassico trattata con acido nitrico-nitroso e cloroformio. Le tiroidi di montoni pesano grammi 3-5 e forniscono 29,5 % di materia secca; le glandule fresche contengono 0,026-0,044 % di jodo.

La « Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C. in Elberfeld » ha preso brevetto per questa preparazione (brevetto D. R. P. 86072 il 15 luglio 1895). In questa preparazione ottiene circa 0,5 % di prodotto dalla glandula fresca. Si mescola con 25 volte il suo peso di zucchero di latte, poi si esaurisce con etere anidro per togliere le materie grasse.

1 gr. di questo preparato zuccherino contiene 0,0003 di jodo, cioè come la glandula fresca. Il jodo tanto per la putrefazione quanto per l'azione dell'amalgama di sodio è messo in libertà.

La tirojodina è ora messa in commercio dalla Ditta F. Bayer di Elberfeld sotto il nome di *jodotirina*. Si estrae specialmente dalla glandula scapolare del montone.

In commercio trovasi anche il *Thyreoidinum siccatum* cioè la glandula intatta, disseccata e ridotta in polvere; ed anche il *Thyreoidinum depuratum*, che secondo Natkin contiene principalmente *tireoproteide* e *tireoidina*. Si noti che questi prodotti se non sono ben conservati si alterano facilmente.

Drechsel (1896) esaurendo con acqua le glandule tiroidee del maiale ottenne un estratto acquoso da cui tolse le materie albuminoidi per ebollizione del liquido con poco acido acetico; il filtrato fu ridotto a sciroppo, poi ripreso con poca acqua per separare un precipitato amorfo, filtrato di nuovo ed il liquido trattato con acido fosfomolibdico. Ottenne così un precipitato che sciolto in ammoniaca fu decomposto colla barite. Tolta la barite coll'acido solforico ed evaporato il filtrato si ottengono dei cristalli. Tanto questa materia cristallina quanto il precipitato amorfo sono diversi dalla tirojodina di Baumann. Uno dei due prodotti avuti da Drechsel è forse identico con il composto di Fränkel.

Riassumendo, il corpo tiroide contiene poca tirojodina libera, una tirojodoglobulina e in maggiore quantità una tirojodoalbumina. Queste sostanze hanno le proprietà fisiologiche del succo della tiroide ed hanno proprietà tossiche energiche. Fatto importante è quello della presenza costante del jodo.

Sotto il nome di *tiradene* fu messo in commercio dalla Fabbrica Knoll e C. di Ludwigshafen un prodotto organico estratto dalla glandula tiroide. Questo estratto contiene, dicesi, la *tireoantitossina* di Fränkel e la *tirojodina* di Baumann.

P. 50 di questo tirodene corrispondono a p. 100 della glandula fresca e contiene gr. 0,036 di jodo, cioè circa gr. 0,35 di *tirojodina*.

Bisogna esser molto cauti nell'uso di questi preparati, di difficile preparazione e conservazione e pei quali è difficile assicurarsi della purezza (1).

Liquido tiroideo. — Sulla preparazione e sull'uso del liquido tiroideo aggiungiamo le seguenti notizie. Bann di Liverpool raccomanda il seguente metodo: tre lobi tiroidei di montone, freschissimi, sono immediatamente posti in una soluzione di fenolo a 0,50 %. Di poi, liberate diligentemente le glandule

(1) Recentemente è stata preparata una *jodocaseina* che ha (dicesi) proprietà ed azione analoghe a quelle della tirojodina.

dalle membrane loro e tagliate in pezzetti minuti sopra una lastra sterilizzata, si pongono con cm³ 3 della soluzione fenicata al 0,50 % entro un vaso conico capace di cm³ 8 e, coperto questo con carta da filtro sterilizzata, vengono lasciate a sè per 24 ore. Indi la massa è spremuta a traverso batista (sterilizzata) sì da raccogliere 4 grammi di liquido (= a circa gr. 3 di soluzione fenicata + 1 gr. di liquido proprio delle glandule). Le mani e gli strumenti debbono essere sterilizzati, questi col calore, quelle con soluzione fenicata a $^1/_{20}$. In questa soluzione si lavi pure la siringa per iniezione prima e dopo averla adoperata.

Il Delpech usa il seguente metodo di preparazione: 1° i corpi tiroidi di montone sono pestati in un mortaio con sabbia e gr. 30 di acqua bollita, salata al 5 %; 2° si fa macerare per 24 ore la poltiglia con gr. 60 di glicerina officinale; 3° si diluiscono con gr. 60 di acqua bollita salata a 5 %; 4° si filtra su carta alla pompa in un recipiente asettico; 5° si introduce nell'apparecchio d'Arsonwal sterilizzante per filtrazione, sottomettendo a pressione di 50-60 atmosfere; poi si filtra alla stessa pressione sulla candela d'allumina; 6° si raccoglie il filtrato in boccette smerigliate rese asettiche a + 140° nell'apparecchio Pasteur. È necessaria la più rigorosa asepsi degli strumenti durante l'operazione.

Dopo riassunti questi lavori di Baumann dobbiamo far osservare che Seyda (1897) ha criticato il metodo di ricerca del jodo secondo Baumann e che non ha trovato traccie di jodo in gr. 20 di *ovoforina*.

In questi ultimi tempi si è tentato di estrarre dei composti jodurati dalle spugne, dalle laminarie, dai fuchi e da altre piante marine analoghe.

Infine ricordiamo che ora, dietro le indicazioni di Röhmann e Liebrecht, si preparano nell'industria degli albuminoidi jodurati e bromurati contenenti l'alogeno in combinazione solubile, analoghi alle albumosi od ai peptoni e detti *alogeno-albumosi*.

Il prof. Albertoni riassume come segue l'azione fisiologica e gli usi terapeutici della tirojodina e dei preparati della tiroide:

« L'uso terapeutico di questa sostanza venne determinato dalle nuove importanti ricerche fisiologiche sulla tiroide. Le quali hanno dimostrato che detta ghiandola è assolutamente indispensabile per la vita, e gli animali privati di tiroide cadono in preda ad una forma morbosa caratterizzata da rigidità, tremori delle membra, dispnea, convulsioni, difficoltà di prendere il cibo, albuminuria e molti altri fenomeni, l'esito è di solito letale. Nell'uomo privato di tiroidi dai chirurghi in seguito a processi morbosi si osservò che se l'esportazione era totale si sviluppava una forma morbosa speciale denominata *cachessia strumipriva*, cioè uno stato di cronica anemia, fiacchezza, debolezza psichica, tetania. Fenomeni simili si vedono in casi di mancato sviluppo della tiroide.

« Visti gli effetti dati negli animali dall'esportazione della tiroide, Vassalle, Pisenti e Gley pensarono se era possibile farli cessare coll'iniezione del succo stesso della ghiandola, e vi riuscirono colle iniezioni intravenose di grandi dosi del succo di tiroide. Era naturale quindi che dovesse sorgere il concetto di un'applicazione terapeutica.

« Murray, Howitz, Mackenzie, Fox ed altri trattarono con grande successo il *mixoedema* mediante le iniezioni sottocutanee di succo di tiroide. Il mixedematoso *si risana* sotto l'influenza della cura tiroidea. Gli effetti benefici non sono persistenti, ma transitori. Si crede che la secrezione tiroidea e quindi il succo tiroideo agiscano sovratutto trasformando e rendendo facilmente eliminabili dati prodotti del ricambio.

« Murray distingue giustamente due periodi nel trattamento tiroideo dei mixedematosi, un primo con dosi piuttosto forti fino alla guarigione transitoria, e un secondo a dosi piccole e rare per conservare i salutari effetti.

« Heinsheimer ha raccolto 16 casi di *morbo di Basedow* trattati colla tiroide. Di questi in dieci non si notò alcuna reazione, in quattro peggioramento, in due miglioramento.

« La diminuzione di peso, che avviene rapidamente colla cura tiroidea nei mixedematosi, indusse per via logica a provare tale cura nell'*obesità*. Putnam pel primo e quindi Coggeshall e Barrow, Davies, Leichtenstern e Wendelstadt riferirono parecchi casi di polisarcia curati con successo colla tiroide. Leichtenstern e Wendelstadt, senza alcuna dieta speciale, senza, cioè, per nulla variare l'alimentazione dei pazienti, sottomisero 27 polisarcici al trattamento colle tavolette tiroidee. In 24 di questi la cura ebbe effetto favorevole, spesso sorprendente. Duke ebbe buoni risultati anche nelle forme adipose della clorosi.

« Byrom Bramwell tentò, con successo, l'applicazione della tiroide nella *psoriasi volgare*. Heinsheimer riporta 93 casi di psoriasi trattati colla tiroide, coi seguenti risultati: 39 casi guariti o migliorati; 36 casi non migliorati; 18 casi peggiorati.

« Nell'*acromegalia* i risultati sono finora negativi.

« Emminghaus e Reinhold in sei alienati con *gozzo* videro una progressiva diminuzione del gozzo, mediante il trattamento tiroideo.

« Pochi casi furono finora curati di *sclerodermia* e di *tetania idiopatica* e non si può dare un giudizio in proposito.

« In seguito alla somministrazione di preparati di tiroide a scopo terapeutico si sarebbe osservato un complesso di fenomeni, che venne denominato *tiroidismo*, cioè: palpitazioni di cuore, cefalea, vertigini, nausea, vomito, stato di eccitamento e di collasso.

Ma secondo Lanz il tiroidismo in gran parte è dovuto ad intossicazione per incipiente decomposizione della tiroide. Si osserva infatti facilmente per l'uso delle tavolette di Borroughs, Wellcome e C., non già con preparati freschi. In parte minima soltanto il tiroidismo dipenderebbe dall'azione specifica della tiroide.

« Becker narra di un ragazzo di anni 2 $^1/_2$ il quale ingoiò in una volta sola 90 tavolette di tiroidina di 0,3 ciascuna preparate dal dottor Döpper secondo le indicazioni di Leichtenstein; tavolette che si erano dimostrate assai attive nell'obesità. Ebbene questo fanciullo non ebbe nulla a soffrire.

« Preparati. — È certamente raccomandabile l'uso della tiroide *in toto* allo stato fresco, oppure essiccata a 40°. Si è dimostrata egualmente attiva la tiroide di castrato, di vacca, di maiale: uno o due lobi ogni due giorni. Sono molto adoperate in Inghilterra e altrove le tavolette di tiroide essiccata di Borroughs e Wellcome di Londra, da $^1/_2$ a 5 tavolette al giorno, di cui ciascuna corrisponde a gr. 0,32 di tiroide di pecora sana; l'estratto glicerinico liquido per iniezioni (1-2 volte alla settimana) o in capsule di Bradys e Martin.

« Buys prepara un estratto di tiroide come segue: le ghiandole tiroidi appena estratte asetticamente sono immediatamente divise finamente in un mortaio e lasciate macerare 24 ore nella glicerina neutra (cm^3 60 di glicerina per 20 lobi tiroidei). Passate 24 ore si filtra attraverso a tela finissima sterilizzata; si aggiunge al filtrato otto volumi d'alcol ordinario; si formano dopo alcuni minuti dei fiocchi abbondanti e giallastri che tendono a precipitare. Si raccoglie la prima porzione di questo precipitato per filtrazione attraverso a tela. Il liquido restante è torbido, si filtra di nuovo e questa volta attraverso una carta Joseph; i due precipitati ottenuti mediante la lavatura dei filtri con alcol sono messi a disseccare a 35° e quando l'alcol è evaporato si ha come residuo una crosta brunastra facilmente polverizzabile.

« Si preparano delle *pillole* e dei *tabloidi di tiroidina* colle ghiandole sgrassate per quanto è possibile e private delle membrane. Si tagliano finamente, si stendono in istrati sottili su tavole e si fanno disseccare a 40°-50°. La disseccazione dura circa 14 giorni. Terminata le disseccazione si triturano, si esauriscono con etere per togliere le ultime traccie di materie grasse e poi si polverizzano. Se ne fanno pillole collo sciroppo semplice e poi si ricoprono con cacao per mascherare l'odore.

« Una ghiandola tiroide di vacca pesa gr. 4-5 allo stato fresco; dopo disseccamento e lavamento con etere, non ne rimane che circa 18-19 %. La dose giornaliera è di una mezza ghiandola fresca, che corrisponde a circa gr. 0,4-0,5 di ghiandola disseccata.

« I principî attivi della tiroide sono poco conosciuti. Fraenkel ha creduto di avere estratto il principio attivo che chiamò *tireoantitossina*, ma il valore di questo prodotto è dubbio. Assai importante è la scoperta di Baumann sulla presenza di una sostanza contenente jodo, la *jodotirina*.

« La *tirojodina* o *jodotirina* di Baumann è una polvere insolubile nell'acqua, solubile negli alcali caustici. È ricca di azoto, contiene circa 10 % di jodo, e 0,5 % di fosforo. Le tiroidi di montoni pesano gr. 3-5 e forniscono 29,5 % di materia secca: le glandule fresche contengono 0,026-0,044 % di jodio. La « Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer et C. in Elberfeld » ha preso brevetto per questa preparazione. In questa preparazione si ottiene circa 0,5 % di prodotto della glandula fresca. Si mescola con 25 volte il suo peso di zucchero di latte, poi si esaurisce con etere per togliere le materie grasse. 1 gr. di questo preparato zuccherino contiene 0,0003 di jodo, cioè tanto quanto la glandula fresca. Si somministrano gr. 2-3 della polvere zuccherina. Magnus-Levy ritiene dimostrato che la massima parte degli effetti dell'estratto totale di tiroide si debba attribuire alla tirojodina di Baumann. Egli riferisce un caso di mixoedema nel quale venne successivamente esperimentato l'*estratto di tiroide*, la *tireoantitossina*, e la *jodotirina*. Durante il periodo del trattamento con tiroide ebbesi una notevole perdita di azoto, d'acqua, di grasso, aumento della frequenza del polso e della temperatura, aumento notevole del consumo d'ossigeno e diminuzione del quoziente respiratorio. In un'altra serie d'esperienze colla *tireoantitossina* non si aveva nessuno degli effetti corrispondenti a quelli ottenuti coll'estratto. Si somministravano in tutto grammi 0,928 di sostanza = 0,170 di tireoantitossina pura.

« Nella serie di prove colla jodotirina si somministravano in 3 settimane 57 tavolette = 0,017 jodo = 0,20 tirojodina. Gli effetti erano simili a quelli della somministrazione di tiroide: aumento dello scambio respiratorio, della frequenza del polso, ecc. Il mixoedema migliorava. Anche Treupel ha trovato che la jodotirina esercita sul ricambio la stessa azione dell'estratto di tiroide. Nelle esperienze di Hildebrandt su tre cani, ai quali aveva estirpata la tiroide, cessavano tutti i fenomeni mediante iniezioni sottocutanee di jodotirina (iniezione sottocutanea di tirojodina corrispondente a jodo 0,0024-0,003).

« Certo non è detta l'ultima parola sui principî attivi della tiroide e nelle esperienze terapeutiche gioverà tenersi all'uso della ghiandola fresca o disseccata per bocca, alle iniezioni sottocutanee di estratto glicerico della tiroide, ed all'uso della jodotirina per bocca e per iniezione.

« Secondo le mie osservazioni è riserbato un largo avvenire alla jodotirina in molti casi nei quali ora si usano i joduri (Albertoni) ».

Timo. — La glandula timo (*thymus*) si trova nell'embrione e cresce sino al secondo anno di vita poi decresce e scompare affatto per infiltrazione grassosa verso l'epoca della pubertà. È una glandula situata dietro il manubrio dello sterno, sopra i grandi vasi dell'apertura superiore del torace e del pericardio e nell'embrione si estende sino al diaframma.

Questa glandula secondo Oidtmann contiene:

Acqua	807
Materie organiche	192,7
Sali minerali	0,2

Le ceneri constano, nei giovani animali, specialmente di fosfato di calcio e di magnesio, più tardi aumentano i sali di sodio e vi si trovano anche dei sali ammoniacali. Il grasso aumenta coll'età; in un timo di un vitello di tre settimane si trovò 1,37 % di grasso.

Il timo contiene un fermento che saponifica i grassi (lipasa).

Le materie estrattive della glandula timo contengono: leucina, xantina, ipoxantina, adenina, guanina, gli acidi acetico, lattico, butirrico e succinico, grassi, albuminoidi solubili e insolubili, dello zucchero (quale?). È notevole la grande proporzione di *adenina* che quest'organo contiene; secondo Schindler si ha in parti 100 di tessuto:

Adenina	0,179
Guanina	0,0075
Xantina	0,038
Ipoxantina	0,0023

In commercio si trova il *Thymus siccatus polv.* che si ottiene facendo disseccare e poi polverizzare la glandula timo dei vitelli e degli agnelli.

Si prepara anche in forma di tavolette contenenti ognuna gr. 0,05 di sostanza secca corrispondente a gr. 3 di glandula fresca. Se ne prendono 12-15 al giorno.

Dalla glandula timo della vacca, Kossel e Neumann (1893-94) hanno estratto un acido nucleico che denominano *acido adenilico*. Da chilogr. 10 di glandula greggia ottennero grammi 120 di acido adenilico (1).

Quest'acido adenilico è una polvere amorfa che per ebollizione con acido solforico diluito al 30 % dà la *timina:* $C^5H^6N^2O^2$; così pure a 150° con acido solforico al 5 % e al 20 % ed anche coll'acqua a 170°-180°.

La timina che si ha dalla milza di vacca ha la composizione: $C^{23}H^{26}N^8O^6$.

Dalla scomposizione dell'acido adenilico si ha anche la *citosina:* $C^{21}H^{30}N^{16}O^4 + 5H^2O$, dell'acido formico, dell'acido fosforico, dell'acido levulinico e dell'ammoniaca.

(1) *Berichte*, 1894, pag. 2216.

Cassule surrenali o Glandule soprarenali o Reni succenturiati (*Glandulae suprarenales*). — Le *glandule suprarenales seu capsulae atrabiliares* sono due organi che non hanno condotto escretore, di color bruno gialliccio, spugnosi, che stanno sulla estremità superiore dei reni, senza però mettersi in diretta relazione con i vasi di questi. La superficie posteriore e convessa delle cassule riposa sulla porzione lombare del diaframma; la superficie anteriore è più piana e a destra corrisponde al fegato e a sinistra al fondo cieco dello stomaco. Le loro superfici sono solcate. La superficie inferiore presenta una profonda incisione (*hilo*) che serve per l'entrata e uscita dei vasi sanguigni.

Le cassule surrenali compongonsi di una membrana fibrosa involgente di sostanza corticale più consistente e d'una sostanza midollare più molle, spugnosa. L'estratto acquoso delle cassule surrenali contiene dell'*acido ippurico*, dell'*acido taurocolico*, della taurina, leucina, acido benzoico, inosite, e molto cloruro potassico.

Pigiando una cassula e schiacciandola fra le dita, si spappola la sostanza midollare e allora forando o tagliando la cassula ve ne può far uscire, spremendo, la sostanza midollare in forma di poltiglia (*atra bilis* degli antichi) e rimane la sostanza corticale a guisa di buccia.

Il contenuto delle cellule delle cassule surrenali in presenza dell'aria si colora in rosso; così pure per l'azione della luce o degli ossidanti quali il jodo o l'acqua di cloro; col cloruro ferrico si colora in azzurro indaco e coi cloruri ferroso, d'oro, manganoso, di platino, nichel e cobalto in rosso.

L'estratto acquoso delle glandule surrenali per ebollizione si colora presto in rosso; col succo delle cassule del montone non si ha colorazione.

Questo pigmento rosso è solubile nell'acqua lievemente acidulata, nell'alcol, insolubile nell'etere, cloroformio. La soluzione acquosa acida è gialla, e trattata con ammoniaca, abbandona la materia colorante in fiocchi violetti.

Spremendo le cassule surrenali fresche se ne ha un liquido con reazione neutra e di raro acida. Contiene oltre le sostanze sovracitate anche della *neurina:* $(CH^3)^3N\begin{matrix}\diagup C^2H^3 \\ \diagdown OH\end{matrix}$ (Marino-Zuco), alla cui presenza devesi l'azione tossica dell'estratto acquoso di queste cassule (Guarnieri e Marino-Zuco, 1888).

Trovansi in commercio le *Glandulae suprarenales sicc. pulv.* p. 1 di glandula secca corrisponde a p. 5 di glandula fresca. Si amministra il medicamento in polvere o in tavolette di cui ciascuna contiene gr. 0,2 dell'organo secco; la dose è di gr. 0,2 da 2 a 3 volte il giorno, 1 ora dopo il pasto, nel morbo di Addison; nel diabete si dà a dose di 0,5 e 3 volte al giorno.

Milza. — La milza è costituita da tessuto connettivo reticolato molto ricco di vasi sanguigni e che nelle sue maglie contiene una polpa molle rosso-bruna detta *polpa splenica* ed i corpuscoli biancastri detti *corpuscoli di Malpighi*, costituiti da follicoli di tessuto connettivo contenenti dei globuli bianchi. La polpa splenica è ricchissima di globuli bianchi e di globuli rossi in via di formazione, di corpuscoli ferruginosi e di grani di fosfato calcare.

La milza contiene 69-78 % di acqua, 21-30 % di materia organica e 1 % di materia minerale. Oidtmann (1) ottenne i risultati seguenti, di confronto coi risultati avuti nell'analisi del fegato:

In 1000 parti	Uomo di 56 anni — Alienazione mentale		Uomo di 58 anni — Marasma senile		Neonato — Sifilide	
	milza gr. 198	fegato gr. 1495	milza gr. 175	fegato gr. 1470	milza gr. 89,8	fegato gr. 150
Acqua	750,31	740,31	693,87	625,93	800,07	825,04
Materie fisse	249,69	259,69	306,13	374,07	199,33	174,96
» organiche	242,32	248,66	301,18	363,40	193,25	165,87
Sali minerali	7,36	11,03	4,94	10,66	6,67	9,08
Cloro	0,040	0,285	0,074	0,22	—	—
Acido fosforico	1,995	5,53	0,17	0,59	—	—
» solforico	0,187	0,102	—	0,038	—	—
Silice	0,013	0,030	0,05	0,013	—	—
Potassa	0,707	2,78	3,20	6,82	—	—
Soda	3,263	1,60				
Calce	0,551	0,40	0,049	0,412	—	—
Magnesia	0,036	0,023	—			
Fosfato di ferro	—	—	1,373	2,49	—	—
Ossido di ferro	0,536	0,303	—	—	—	—
» di manganese	0,006	0,011	—	—	—	—
» di rame	0,005	0,006	traccie	—	—	—
» di piombo	—	0,001	—	—	—	—

La milza fresca ha reazione alcalina.

Le materie organiche della milza sono le seguenti: albumina, una materia albuminoide ferruginosa, pigmenti ferruginosi derivanti dall'emoglobina, colesterina, grassi, xantina, ipoxantina e guanina che pare provengano da una nucleina, acido urico, leucina, molta tirosina, jecorina, lecitina, molta inosite, e secondo Hoppe-Seyler anche della cerebrina; inoltre contiene acidi volatili quali gli acidi formico, acetico e propionico e gli acidi lattico e succinico. Nella milza di alcuni pesci fu trovata la taurina.

Herzen trovò nella milza un *fermento digestivo* che si forma nella polpa splenica e poi passa nel sangue per la vena splenica; il massimo di questo fermento si produce 6-7 ore dopo il pasto.

Se si esaurisce la polpa splenica con acqua fredda si ha una soluzione che filtrata e fatta bollire dà un coagulo bruno; se poi si filtra di nuovo e si acidula con acido acetico si ha di nuovo un coagulo fioccoso granuloso di natura complessa; questo precipitato contiene un albuminoide ferruginoso, dei grassi e della colesterina, e bruciato lascia delle ceneri molto ricche in ferro ed in fosfati.

Anche nella milza si trovano, come nel fegato, delle traccie di zinco, rame e piombo.

Nella leucemia la milza è ricca di ipoxantina e di acido urico ciò che è in rapporto coll'aumento dei globuli bianchi e la distruzione dei globuli rossi.

La milza subisce facilmente la *degenerazione amiloide*. La sostanza amiloide, che è molto azotata e solforata (15,5 % di N e 1,9 % S) è un derivato regressivo degli albuminoidi.

La sostanza amiloide ha aspetto ceroso, si rompe difficilmente, è in piccole masse arrotondate che somigliano ai granelli di amido, ma più grossi di questi.

(1) H. Oidtmann, *Die anorganischen Bestandtheile d. Leber u. Milz u. der meisten anderen thier. Drüsen, Preisschrift*, Würzburg 1858.

Polmoni. — Sono gli organi principali della respirazione. Il tessuto polmonare risulta dalla associazione di più tessuti quali sono il tessuto elastico, connettivo, epiteliale, muscolare liscio. Il polmone poi è attraversato da molti vasi sanguigni, linfatici e da nervi. Il polmone contiene delle materie albuminoidi, delle sostanze collagene, della mucina, dell'elastina e delle nucleine. Fra le sostanze dette estrattive vi si è trovato della leucina, lecitina, taurina, guanina, acido urico, inosite, glicogeno. Le materie minerali constano essenzialmente di fosfati e cloruri alcalini.

In certi casi i polmoni contengono delle concrezioni costituite da fosfato e carbonato di calcio. Secondo Freund il polmone dei tubercolosi contiene della cellulosa. Secondo alcuni la caseificazione del polmone nei tubercolosi sarebbe un primo stadio della degenerazione grassosa.

Robin e Verdeil trovarono nei polmoni una sostanza in grossi cristalli che denominarono *acido pneumonico* o *acido pneumico*, il quale pare non sia altro che la *taurina*, trovata nel polmone di bue da Cloetta.

Si noterà infine che gli alveoli polmonari possono contenere delle materie estranee introdotte coll'aria inspirata quali le polveri di carbone, polviscolo di ferro, ecc.

Latte.

Il latte è il liquido che si secerne dalle glandole mammarie e serve di esclusivo nutrimento agli animali mammiferi nel primo periodo della loro vita (lattazione o allattamento). È un alimento completo ed è utile anche nell'alimentazione generale dell'uomo. In certi casi può divenire un vero medicamento (*cura lattea*) od un mezzo per introdurre nell'organismo i medicamenti.

Le glandule mammarie sono glandule a grappoli con cellule poligonali, le quali nel periodo dell'allattamento subiscono delle modificazioni caratteristiche.

Il latte contiene essenzialmente: delle *materie grasse*, della *caseina*, del *lattosio* e dei *sali minerali*.

Nel sangue non si trova la *caseina* nè il *lattosio;* queste sostanze caratteristiche del latte si formano nella glandula stessa. Anche la materia grassa non è proprio quella che introduciamo cogli alimenti, ma in gran parte si forma nella glandula stessa. Anche con una alimentazione esclusivamente carnea si secerne molto grasso col latte.

Lo zucchero di latte si secerne anche facendo uso di una alimentazione esclusivamente carnea, ma però va diminuendo; invece la quantità di lattosio cresce se mettiamo nell'alimento dello zucchero di canna o dell'amido.

La quantità di latte che si secerne è molto variabile; una donna può fornire circa gr. 900-1100 di latte al giorno; una buona vacca può darne 8-12 litri al giorno.

Cenno storico. — Fu in Italia che si incominciò a studiare la composizione del latte; già prima del 1578 si osservò che il latte lasciato a sè ne separa la *crema* o *panna* e che questa sbattuta fornisce il *burro;* dal liquido da cui fu separato il burro si ottiene per coagulazione col *caglio* o *presame*, il *formaggio* o *cacio*. F. Bartoletti nel 1615 scoprì nel latte il *lattosio* o *zucchero di latte* (1). Leeuwenhoek fu il primo ad osservare che il latte consiste in un liquido un poco opalescente, plasma, che tiene in sospensione i globuli di materia grassa. Scheele nel 1780 scoprì l'*acido lattico* nel latte inacidito. A Berzelius, Braconnot, Lassaigne, Donné, Quévenne, Simon, Haidlen, F. Selmi, ecc. si debbono i primi studi importanti sul latte, ed in questi ultimi anni devonsi ricerche importanti sul latte a Fleischmann, G. Musso, Soxhlet, Hofmeister, Duclaux, ecc.

Proprietà fisiche e chimiche. — Il latte è un liquido opaco, bianco o lievemente giallognolo e alle volte lievemente verdastro, di sapore dolce e di odore speciale, che può variare secondo gli animali. L'opalescenza è dovuta ai globuli di grasso che in esso stanno sospesi e ad una porzione della caseina che vi è insolubile.

Osservato al microscopio si dimostra costituito di un liquido omogeneo nel quale sono sospesi numerosissimi globuli detti *globuli del latte*, molto rifrangenti. Secondo Duclaux vi sono tre elementi morfologici sospesi nel latte; dei globuli di grasso, delle granulazioni fosfatiche e della caseina che non si vede al microscopio ma che non filtra traverso la porcellana. Il latte contiene da 200,000 a 5,000,000 globuli grassosi per mm^3 (Bouchut); in media 1,500,000.

Il diametro dei globuli varia da mm. 0,010-0,001

La figura 224 rappresenta una gocciolina di latte vista al microscopio, si vedono globuli grossi e piccolissimi; la figura 225 rappresenta il *latte scremato* cioè dopo che si è separata la *crema* o *panna;* rimane poco grasso in forma di globuli piccolissimi. Secondo alcuni i globuli, sono rivestiti da una sottile membrana di natura albuminoide, e con ciò si spiegherebbe come l'etere non esporta bene dal latte la

(1) Fabrizio Bartoletti, nato nel 1586 a Bologna e morto nel 1630 a Lendinara. Il Bartoletti (alcuni scrivono Bertoletti e, peggio ancora, Bartholde o Bartholdi) era medico, professore di Chirurgia e Anatomia a Bologna (1614), poi di Anatomia a Pisa e di Medicina a Bologna (1620), fu infine professore di Medicina e Anatomia a Mantova (1826). Morì a 49 anni. Descrisse nel 1615 lo zucchero di latte sotto il nome di *Manna seu Nitrum seri lactis.*

materia grassa se non vi si aggiunge prima qualche goccia di potassa o soda (Mitscherlich); ora invece si ammette da molti che il grasso sia emulsionato in goccioline rivestite, per forza di adesione, da un velo di liquido latteo, nello stesso modo che stanno separate le goccioline di mercurio quando si dibatte fortemente questo liquido con acqua (1).

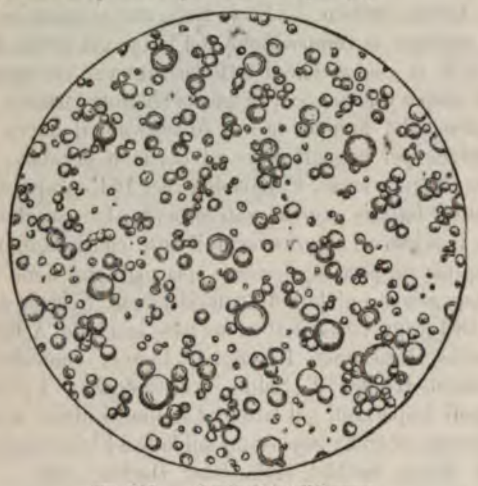


Fig. 224. — Goccia di latte di vacca.

Fig. 225. — Goccia di latte scremato.

In alcuni casi il latte può avere colore azzurrognolo, ciò è dovuto, secondo Fuchs, alla presenza di vibrioni: *Vibrio xanthogenus* e *Vibrio cyanogenus;* il latte è pure azzurro quando gli animali mangiano certe erbe, quali la *lupinella*, l'*Equisetum arvense*, l'*Anchusa officinalis*. La *robbia* lo colora in rosso. Secondo alcuni l'ingiallimento che subisce il latte per l'azione del calore sarebbe dovuto all'ossidazione del lattosio in presenza dei sali alcalini del latte. Il lattosio darebbe in questo caso dell'acido formico.

(1) L'agitazione però del latte produce il fenomeno opposto.

Il *peso specifico* del latte è superiore a quello dell'acqua; è però variabile non solo pel latte di diversi animali, ma anche nel latte di uno stesso animale, secondo le condizioni di salute, di alimentazione, ecc.

Il latte *scremato* è più pesante del latte intero, perchè la crema o panna, che è costituita in gran parte dalla materia grassa, è più leggiera dell'acqua.

Per la determinazione del peso specifico del latte si usano i soliti metodi; può servire un buon densimetro.

Il *densimetro* o *lattodensimetro* di Quévenne ha due scale di graduazione, una pel latte intero e l'altra pel latte scremato. Questo istrumento fu adoperato e si adopera per riconoscere se al latte fu aggiunto dell'acqua. Il peso specifico dello siero di latte oscilla entro limiti più ristretti di quello del latte da cui proviene e perciò può servire come criterio per giudicare se al latte è stato aggiunto dell'acqua.

	Latte normale	Latte scremato
Puro	1,029-1,033	1,0325-1,0365
$^1/_{10}$ di acqua . .	1,026-1,029	1,029-1,0325
$^2/_{10}$ » . . .	1,023-1,026	1,026-1,029
$^3/_{10}$ » . . .	1,020-1,023	1,0225-1,026
$^4/_{10}$ » . . .	1,017-1,020	1,0195-1,0225
$^5/_{10}$ » . . .	1,014-1,017	1,016-1,0195

Il calorico specifico del latte è circa 0,90.

Il latte fresco non coagula per l'azione del calore; però dopo ebollizione si forma una sottile pellicola alla superficie, prodotta da un poco di caseina insolubile, o, secondo altri, dalla *latto-albumina* coagulata. Invece il colostro, alcune volte il latte di cagna, ed il latte dei carnivori, coagulano per l'azione del calore, perchè contengono dell'albumina.

Il latte coagula non solo cogli acidi lattico, acetico, cloridrico, nitrico, solforico, ecc. o diventando acido per sè, ma anche coll'alcol, col tannino, coi sali metallici ed in generale coi reattivi degli albuminoidi.

L'azione degli acidi sul latte fu studiata da Fr. Selmi (2); egli notò che non tutti gli acidi hanno la stessa azione coagulante e che l'acido acetico è il meno attivo; l'acido carbonico non coagula il latte, ma facilita il coartamento della caseina e scioglie del fosfato di calcio.

Gli alcali invece non coagulano il latte, se non in condizioni speciali, e tendono a sciogliere la caseina espansa. Il jodo in presenza del latte non dà più la reazione coll'amido.

Caglio o presame. Piante che coagulano il latte. — Il *caglio* o *presame* è un fermento che si estrae dalla mucosa dello stomaco dei vitelli e che ha la proprietà di coagulare il latte prontamente. Si usa nell'arte della preparazione del cacio.

Vi sono molte piante che contengono dei fermenti capaci di coagulare il latte, tali sono: il *Galium*

(2) *Enciclopedia di Chimica*, vol. VII, 1874.

verum che è una varietà selvatica del cardo, le foglie della *Pinguicula vulgaris*, molto usate in Lapponia, una cucurbitacea dell'Africa detta *Varas*, il cui frutto contiene un fermento che si può estrarre coll'alcol a 60 %, la *Whitania coagulans* dell'Afganistan e dell'India, il succo lattiginoso della *Clematis vitalba*, della *Carica papaya*, dell'*Aspidosperma Quebraco*, ecc. Vi sono poi delle piante che impediscono la coagulazione del latte.

Punto di congelazione o *saggio crioscopico*. — Secondo le ricerche di Winter (1895) il latte puro ha un punto di congelazione fisso, costante, e che invece varia quando si aggiunge dell'acqua al latte. Hamburger (1896) ha confermato le osservazioni di Winter ed arriva alle conclusioni seguenti:

1) Il valore medio dell'abbassamento del punto di congelazione del latte è 0°,561.

2) L'abbassamento del punto di congelazione maggiore è 0°,574 ed il minore è 0°,556, cioè differisce di 0°,013 e 0°,005 dalla media.

Queste differenze corrispondono a 2 % e 1 % dell'abbassamento intero del punto di congelazione. Essendo il metodo crioscopico esattissimo, una diluzione con 3 % si riconosce con sicurezza. Si hanno, ad esempio, le differenze seguenti:

Latte normale		0°,558	—
»	+ 5 % d'acqua	0°,532	05 %
»	+ 10 » »	0°,500	10,9 »
»	+ 15 » »	0°,476	15,1 »
»	+ 25 » »	0°,413	26,4 »

Bisognerà però vedere se la media del punto di congelazione è uguale per tutti i latti e per tutte le regioni. Ad ogni modo non è difficile stabilire la media per il latte di ogni regione. Col metodo Beckmann si riconosce una differenza di $^1/_{200}$°. Le esperienze dell'autore furono fatte in Olanda.

Secondo alcuni il punto di congelazione non può servire per riconoscere l'aggiunta di acqua al latte; ma queste esperienze di Hamburger e quelle ancora fatte da Winter e da Poinsot (1897) meritano tutta la considerazione. Qualunque sia il latte ed il momento della mungitura l'abbassamento rimane lo stesso (1).

Reazione. — Il latte fresco, secondo le osservazioni di Quévenne, Vogel, Besana, Hammarsten ed altri ha reazione *anfotera* o *anficromatica*, cioè reazione alcalina alla carta di tornasole arrossata e reazione acida alla carta di tornasole azzurra, dovute secondo Soxhlet alla simultanea presenza nel latte di fosfato acido e di fosfato neutro di sodio e di potassio.

Per spiegare questo fatto delle due reazioni contemporaneamente nel medesimo liquido, Soxhlet ammette che vi esistano insieme il *fosfato acido di sodio*: NaH^2PO^4 che ha reazione acida alla carta di tornasole, ed il *fosfato bisodico*: Na^2HPO^4 che ha reazione alcalina. Oppure i corrispondenti sali di potassio. I due sali mescolati mantengono ognuno la propria reazione come si può facilmente dimostrare mescolando le due soluzioni dei due sali saggiate separatamente. Non può avvenire fra i due sali un doppio scambio, e se anche avvenisse si formerebbe sempre un sale monosodico e uno bisodico.

Il latte fresco contiene sciolto sempre molto acido carbonico e questo decompone il fosfato bisodico, alcalino, dando fosfato acido monosodico:

$$CO^2 + Na^2HPO^4 + H^2O = NaH^2PO^4 + HNaCO^3.$$

Facendo difatti passare una corrente di anidride carbonica attraverso una soluzione di fosfato bisodico si ha un liquido che presenta reazione acida e reazione alcalina.

Però dopo qualche tempo che il latte è esposto all'aria, l'acidità, che inizialmente era appena sensibile, aumenta a poco a poco, sino a produrre la coagulazione della caseina.

Il latte lasciato a sè, specialmente fra 35° e 40°, fermenta, si sviluppano i fermenti lattici, ed il lattosio è trasformato in acido lattico:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$$
$$C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3.$$

L'azione del fermento lattico è lenta sotto 15°, ma a 40° è *massima*.

I germi dell'acidificazione del latte si trovano anche nelle pareti dei vasi entro cui si conserva.

Determinazione dell'acidità. Acidimetri. — Si determina l'acidità del latte coll'acqua di calce (Pavesi e Rotondi), oppure con una soluzione $^1/_4$ normale di soda caustica (Soxhlet) in presenza di soluzione alcolica di fenolftaleina. È trovato comodo e esatto da molti l'uso dell'*acidimetro di Scheffer* (fig. 226). Si versa la soluzione di fenolftaleina sino al segno *a*, e il latte sino a 0 (cm³ 50), poi si versano cm³ 2-2 $^1/_2$ della soluzione $^1/_4$ normale di soda, si mescolano moderatamente (per impedire la formazione di schiuma) i due liquidi capovolgendo l'apparecchio, e si continua l'aggiunta a goccia a goccia della soda sino a che si abbia una colorazione rosea persistente. Sull'apparecchio si legge direttamente il grado acidimetrico.

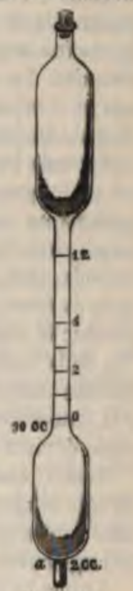


Fig. 226.
Acidimetro di Scheffer.

Un latte fresco e normale segna generalmente cm³ 2,8-5,8 di soda $^1/_4$ normale; un latte che segna

(1) Winter, *Bull. Soc. Chim.*, 1897, t. XVII, pag. 1003.

cm^3 14 coagula già a temperatura ordinaria. Nell'estate il latte fresco anche in 24 ore aumenta di 6-7 gradi la sua acidità.

Composizione chimica. — Il latte contiene dell'acqua e un gran numero di sostanze sciolte e sospese. Le sostanze sino ad ora trovate nel latte sono le seguenti:

Sostanze albuminoidi: Caseina, lattoalbumina, lattoglobulina e secondo alcuni anche piccole quantità di *lattoproteina, peptone, emialbumosi, nucleina*.

Sostanze azotate non albuminoidi: Urea (0,007 %), *ipoxantina, lecitinà, galattina* (?) e *lattocromo* (?), *ammoniaca* (0,02 %), *nucleone, solfocianato di potassio* (0,002-0,0046 %).

Sostanze non azotate: Lattosio, una destrina? (traccie), *colesterina, acido citrico* (1 ‰; allo stato di citrato di calcio 1,8-2,2 ‰), *grassi* (oleina, palmitina, stearina, butirrina, caproina, caprilina, caprina); materie odorose e materie coloranti.

Sostanze minerali: Cloruri e fosfati di sodio, potassio, calcio, magnesio; traccie di ferro, silice, solfati, ecc.

Gas: Anidride carbonica, ossigeno, azoto.

Albuminoidi del latte. Caseina. — Sul numero e la natura delle materie albuminoidi del latte regna ancora molta confusione (V. anche pag. 322 in nota). Secondo alcuni chimici e principalmente F. Selmi, Duclaux e Pfeiffer vi sarebbe nel latte un solo albuminoide: la *caseina* in tre stati diversi e sarebbero la *caseina sospesa*, la *caseina colloide* e la *caseina disciolta*. La maggior parte della caseina del latte non vi è sciolta ma *espansa* o *fortemente gonfiata* (Selmi, Quévenne, Hoppe-Seyler, Soxhlet).

Secondo Duclaux la *caseina sospesa* si deposita col prolungato riposo del latte sterile o sterilizzato, e forma un coagulo o deposito gelatinoso che costituisce circa $^2/_5$ dell'albuminoide totale del latte; la seconda, cioè la *caseina colloide* passa attraverso la carta da filtro ma è trattenuta dai filtri di porcellana porosa; le caseine sospesa e la colloide costituiscono $^9/_{10}$ della materia albuminoide del latte; la terza sarebbe *caseina sciolta* ossia, in fondo, l'albumina e la lattoproteina degli altri chimici, nella proporzione di circa $^1/_{10}$ degli albuminoidi totali (1).

Autori moderni, quali Hammarsten, Sebelien, Arthus ammettono invece tre albuminoidi diversi nel latte: principalmente caseina, poi latto-albumina e latto-globulina.

Arthus ha fatto osservare che esistono differenze fondamentali tra la caseina e la albumina e globulina del latte.

La caseina può essere scaldata a 100° senza perdere la proprietà di sciogliersi in certe soluzioni saline neutre, quali quelle del fluoruro di sodio; invece le albumine e globuline a 100° perdono la proprietà di sciogliersi nei solventi ordinari. Se dopo aver precipitata la caseina acidificando il latte con acido acetico o saturandolo con cloruro di sodio, si fa bollire il filtrato, si ha un coagulo che non si scioglie più nell'acqua nè nelle soluzioni saline.

Il liquido filtrato e neutralizzato saturato di $MgSO^4$ precipita la *latto-globulina* ed il liquido filtrato da questa coagula all'ebollizione (*latto-albumina*). Per avere la latto-albumina non coagulata basta precipitare la *caseina* e la *latto-globulina* saturando il latte con solfato di magnesio a freddo; al filtrato aggiungendo HCl si precipita la *latto-albumina*.

La *latto-albumina* coagula a 72°-74° ed ha il potere rotatorio: $[\alpha]_D = -37°$. È dunque diversa dalla siero-albumina (2). La *latto-globulina* pare identica alla siero-globulina.

Che la caseina, almeno in gran parte, non sia sciolta nel latte si può dimostrare secondo Zahn, col fatto che il latte di vacca filtrato per aspirazione attraverso argilla cotta o biscuit di porcellana, fornisce un liquido trasparente che non contiene caseina ma solamente un poco di albumina coagulabile, dei sali e dello zucchero. Sul filtro si deposita una materia insolubile che privata dal grasso con etere forma uno strato corneo con proprietà di una miscela di caseina e nucleina. La caseina sarebbe dunque gonfiata. Nel latte è unita ai fosfati ferrosi. Quando si filtra il latte attraverso biscuit si nota sviluppo di gas tra cui CO^2, e questi debbono avere influenza sulla soluzione della caseina.

Secondo le ricerche di Hammarsten, Halliburton e Dogiel il latte non conterrebbe peptoni, nè albumosi. Vi si trova un poco di *nucleina* (3).

Sebelien (1885) separa gli albuminoidi del latte nel modo seguente: si satura il latte fresco con cloruro di sodio che determina la separazione della *caseina* (*caseum*). Il filtrato scaldato a 35° fornisce un precipitato di un composto di caseina e fosfato di calcio che si separa colla filtrazione. Il liquido saturato con solfato di magnesio dà un precipitato fioccoso di *latto-globulina* che è contenuta in piccola quantità nel latte ordinario e di più nel colostro. La soluzione filtrata e satura di sale magnesiaco trattata con 0,25 % di acido acetico dà un precipitato di

(1) Per maggiori particolari intorno a questa questione e simili si vegga Duclaux, *Le Lait. Études chimiques et microbiologiques*, 1887.

(2) Ma il potere rotatorio era veramente costante?

(3) La caseina sembra diversa secondo gli animali; ciò pare dimostrato per la caseina del latte di donna. Fatto questo molto importante e che può spiegare, almeno in parte, le numerose contraddizioni fra i diversi sperimentatori, intorno la natura degli albuminoidi del latte.

latto-albumina. Alcuni hanno negato l'esistenza della *latto-globulina*.

Nucleone o acido fosfocarnico del latte. — Il latte contiene l'acido fosfocarnico o nucleone. Il nucleone del latte che pare identico a quello della carne e che forma anch'esso un sale ferrico o carniferina insolubile si può dosare nel modo seguente: 500 oppure cm³ 1000 di latte si diluiscono con 5 volte il loro volume di acqua, poi si acidula con acido acetico e vi si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica. Separata la caseina si precipitano all'ebollizione la albumina e la globulina, poi si precipitano i fosfati col cloruro di calcio, neutralizzando con ammoniaca. Si tratta il filtrato con cloruro ferrico e si fa bollire neutralizzando con ammoniaca. Il precipitato che contiene il nucleone si lava con acqua, alcol ed etere, si secca a 100° e si pesa. In questo precipitato secco si dosa l'azoto col metodo di Kjeldahl e moltiplicando l'azoto ottenuto per 6,1237 si ha il peso del nucleone. Per il latte di donna il metodo è un poco modificato.

Il latte di vacca contiene 0,0566 % di nucleone, in media, quello di donna 0,124 % e quello di capra 0,11 %.

Urea. — Morin trovò l'*urea* nel latte di vacca e secondo Bouchardat e Quévenne trovasi anche nel latte di asina, ma in piccola quantità. Lefort da litri 18 di latticello corrispondenti a circa litri 10 di latte di vacca ottenne grammi 1,5 di nitrato di urea pari a circa 0,73 di urea; secondo Lefort (1886) l'urea è un prodotto normale del latte degli erbivori. Anche Schmidt-Mülheim (1883) trovò l'urea nel latte di vacca. Si è trovata però l'urea anche nel latte di donna, ma pare solamente in casi di malattia.

Il latte contiene anche traccie di *creatinina* e di *basi xantiniche*.

Materie grasse del latte. Burro. — Lasciato il latte a sè si raccoglie alla superficie uno strato di materia grassa giallognola che dicesi *crema* o *panna*; dibattendo questo grasso a poco a poco si solidifica in una massa molle che dicesi *burro*.

La materia grassa del latte o burro è più leggiera dell'acqua; il peso specifico, secondo Harau, è 0,924 a 17°,5.

La sostanza grassa che è contenuta nel latte è una miscela di più gliceridi, che si possono dividere in due gruppi secondochè derivano da acidi non volatili o da acidi volatili.

I gliceridi ad acidi non volatili sono l'oleina, la palmitina e la stearina, i gliceridi ad acidi volatili sono la butirrina, la caproina, la caprilina e la caprina che derivano dagli acidi butirrico: $C^4H^6O^2$, caproico: $C^6H^{12}O^2$, caprilico: $C^8H^{16}O^2$ e caprico: $C^{10}H^{20}O^2$, tutti acidi più o meno volatili (1).

Il burro si può dire che è quasi l'unico grasso che contiene tanti acidi volatili ed è questo un buon carattere per distinguerlo. La composizione qualitativa e quantitativa del grasso del latte è la seguente:

Acqua	11,83
Palmitina	16,83
Stearina	35,40
Oleina	22,93
Butirrina, Caproina / Caprilina, Caprina	7,61
Caseina	0,18
Sali	5,22

I gliceridi volatili e non volatili si ripartiscono come segue nel grasso di latte privo d'acqua:

Oleina / Palmitina / Stearina	Non volatili	93,0
Butirrina / Caproina / Caprilina e caprina	Volatili	7,1

Lattosio (*Lattina o zucchero di latte*): $C^{12}H^{22}O^{11}$. — Il lattosio è la sostanza zuccherina che dà il sapore dolce al latte. V. pag. 404. È descritto nel *Commentario*, vol. II, parte 1ª.

Era stato affermato che il lattosio era diverso nei diversi latti; invece esperienze posteriori avrebbero dimostrata l'identità del lattosio in tutti i latti. Varia molto la sua quantità secondo gli animali.

Il lattosio non si trova nel sangue; nella mammella manca il glicogeno. Non è ancora spiegato come si formi il lattosio che trovasi nel latte.

Acido citrico. — L'acido citrico, allo stato di citrato di calcio, fu trovato nel latte da Henkel nel 1888. Se si evapora lo siero di latte neutralizzato con acqua di calce si ha a caldo un precipitato cristallino in gran parte formato da citrato di calcio. Egli trovò poi questo sale nei depositi cristallini del latte condensato. Ammise che il latte di donna non ne contenesse. Ma Scheiber nel 1888 dimostrò che è contenuto anche nel latte di donna benchè in pic-

(1) Gli acidi *oleico*: $C^{18}H^{34}O^2$, *palmitico*: $C^{16}H^{32}O^2$, *stearico*: $C^{18}H^{36}O^2$, *butirrico*: $C^4H^8O^2$, *caproico*: $C^6H^{12}O^2$, *caprilico*: $C^8H^{16}O^2$, *caprico* o *caprinico*: $C^{10}H^{20}O^2$, sono tutti acidi a numero *pari* di atomi di carbonio. Nelle condizioni normali il latte e le altre parti dell'organismo non contengono acidi grassi saturi a numero *impari* di atomi di carbonio. Gli acidi *valerianico*, *acetico*, *propionico* e *formico*, si trovano in prodotti di escrezione o di fermentazione. Tutti questi acidi grassi sono *normali*. Anche l'acido oleico è normale:

$$CH^3(CH^2)^7.CH = CH.(CH^2)^7.COOH.$$

Ed hanno la formola: $R.(CH^2)^n.COOH$, essendo $R = H$ nell'acido formico e $= CH^3$ negli altri acidi.

colà quantità. Il latte di capra contiene gr. 1-1,5 di acido citrico per litro e così pure il latte di vacca (Vaudin); il latte di giumenta ne contiene gr. 0,6-0,8 per litro.

Secondo Söldner (1888) la quantità di citrato di calcio sarebbe di gr. 2,5 per 1000 di latte.

L'ingestione di acido citrico non aumenta l'acido citrico del latte, il quale non proviene nemmeno dagli acidi vegetali introdotti coi cibi. La sua formazione persiste anche nel digiuno e coll'alimentazione farinacea; è un prodotto che, come la *caseina*, il *lattosio* e i *grassi* si forma entro la glandula mammaria. Dopo che è stata scoperta la formazione dell'acido citrico dalle materie zuccherine per l'azione di uno schizomiceto speciale si rende molto probabile, secondo noi, che anche nella glandula mammaria l'acido citrico provenga dal lattosio o da altro zucchero.

La presenza dell'acido citrico contribuisce a tener sciolto il fosfato di calcio nel latte. Il latte di donna che è povero di acido fosforico e di calce contiene poco acido citrico.

La *composizione quantitativa* del *latte di vacca* è la seguente:

	Media	Estremi	
		minimo	massimo
Acqua	87,5	85	90
Sostanza secca	12,5	10	15
Grasso	3,4	2,0	6,0
Caseina	3,2	2,0	4,5
Albumina	0,6	0,2	0,8
Lattoproteina	0,1	0,08	0,35
Lattosio	4,5	3,0	6,0
Sali	0,7	0,6	0,9

Ciò che più interessa conoscere riguardo la composizione del latte è la quantità dell'*acqua* e delle *materie solide*, poi la *caseina*, *grassi*, *lattosio* e *sali*. Per il latte di donna e di diversi animali si ebbero come media di numerose analisi i risultati seguenti:

Peso specifico:

Donna	1,20-1,34
Pecora	1,37-1,40
Capra	1,30-1,34
Vacca	1,29-1,34

Composizione per 100.

	Acqua	Materie solide	Caseina	Grassi	Lattosio	Sali
Donna	88,7	12,0	3,5 (1)	3,6	4,1	0,16-0,45
Capra	87,6	12,4	3,7	4,2	4,0	0,56
Vacca	86,5	13,9	3,6	4,0	5,5	0,5-0,9
Pecora	82,0	18,0	6,1	5,3	4,2	0,7
Asina	90,7	9,3	1,7	1,6	5,8	0,5
Giumenta	89,0	11,0	2,7	2,5	5,5	0,5

(1) Risultato troppo elevato come si vedrà più avanti.

Sostanze minerali per 1000 (Fihlol e Joly):

Cloruro di sodio	0,81
» » potassio	3,41
Fosfato di calcio	3,87
» » sodio	traccie
» » magnesio	0,87
» » ferro	traccie
Carbonato di sodio	traccie
Fluoruro di calcio	traccie

Latte di vari animali (*Kirchner*).

	Pecora	Capra	Giumenta	Vacca
	°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
Acqua	82,5	87,2	90,5	87,5
Materie solide	17,5	12,8	9,5	12,5
Grasso	5,3	4,5	1,1	3,4
Caseina	5,0	2,8	1,2	3,2
Albumina	1,5	0,5	0,7	0,6
Lattoproteina	0,1	—	—	0,1
Lattosio	4,8	4,2	6,1	4,5
Ceneri	0,8	0,8	0,4	0,7

Il liquido che si ottiene dopo separato il burro dicesi *latte scremato* (V. fig. 225), e dopo separata per coagulazione anche la caseina si ha lo *siero di latte*.

Lo *siero* del *latte di vacca* ha la composizione seguente (Kirchner):

Acqua	93,04	94,60
Grasso	0,04	0,43
Albuminoidi	0,26	1,13
Lattosio, acido lattico	4,30	5,85
Ceneri	0,25	0,82

Latte dopo separato il burro (*latte sbutirrato*):

	Separato il burro nel modo ordinario	Separato il burro colle centrifughe
Acqua	89,7	91,0
Grasso	0,8	0,3
Albumina	4,0	4,0
Lattosio e ac. lattico	4,7	3,9
Ceneri	0,8	0,8
Peso specifico	1,032-1,037 a 15°	

La differenza di composizione tra il *latte intatto* e il *latte scremato* e la *crema*, si scorge facilmente dalla Tabella seguente:

Per 100 in peso	Latte intatto	Crema	Latte scremato
Caseina, albumina, zucchero	8,47	6,95	8,49
Burro.	3,97	39,95	1,19
Ceneri	0,75	0,42	0,86
Totale delle mat. secche	13,19	47,32	10,54
Acqua	86,81	52,68	89,52

Materia minerale del latte. — Abbiamo visto più sopra quale è la composizione della materia minerale del latte secondo le medie di Fihlol e Joly.

Secondo le più recenti analisi di Söldner un litro di latte contiene le quantità seguenti di *sali:*

Cloruro di sodio	0,962
» di potassio	0,830
Fosfato di potassio	1,991
» di calcio	1,477
» di magnesio	0,336
Citrato di potassio	0,495
» di calcio	2,133
» di magnesio	0,367
Calce (combinata alla caseina) .	0,465 (1).

Inoltre nella cenere si trovano piccole quantità di solfati, ossido di ferro, fluoruri, e traccie di silice e manganese.

Riguardo la quantità delle materie minerali e dei fosfati terrosi contenuti nel latte risulta, dalle migliori analisi fatte da Duclaux e specialmente da Vaudin (1897) che:

1) Il latte di vacca normale, qualunque sia il paese di produzione, la razza dell'animale, l'alimentazione, la produzione giornaliera, ecc., contiene una quantità di materie minerali che oscilla entro limiti molto ristretti, generalmente gr. 7-8 per litro, di cui gr. 3-4 di fosfati terrosi (di calcio, magnesio, manganese e ferro cioè precipitabili dall'ammoniaca);

2) Le cause delle deboli variazioni osservate sono per ordine di importanza l'individualità e l'alimentazione;

3) Alcune influenze normali o patologiche, modificando la natura del latte determinano un aumento di ceneri e di materie proteiniche, ma quest'aumento non è, in modo costante, parallelo nei latti normali.

Secondo Bunge (1874) le ceneri del latte contengono un poco di solfati, ma questi non esistono preformati nè nel latte di donna nè degli animali, provengono dal solfo degli albuminoidi; invece secondo le esperienze di Musso (1877) e Schmidt (1878) vi esistono preformati.

Kramer e Schulze (1886) ammettono che il latte non contenga solfati e su questa ammissione basano un metodo per dimostrare la sofisticazione del latte per aggiunta di acqua.

Secondo Pagès cm³ 1000 di latte di vari animali contengono (media generale):

	Donna	Vacca	Pecora	Giumenta	Asina	Capra
Cloro	0,5	1,3-0,9	0,9	3,0	0,3	1,5-2,0
Acido fosforico. . . .	0,3	1,4-2,5	3,7	0,8	1,2	2,0-2,2
Calce	0,2	1,2-2,0	3,0	0,6	1,5	1,9-2,0
Potassa	0,8	2,5-2,0	1,6	0,3	0,3	1,9-3,0
Soda	0,6	0,5-0,9	0,6	2,0	0,9	0,5

Il *ferro* esiste in piccolissima quantità nel latte; Pagès benchè abbia ottenuto cifre un poco più elevate di quelle di Bunge (0,014 per litro nel latte di vacca e 0,15-0,16 per litro nel latte di capra), non ha creduto però possibile studiarne le variazioni.

Gas del latte. — Il latte, come tutti i liquidi dell'organismo, tiene sciolto dei gas. Volumi 100 di latte forniscono volumi 3 di gas contenenti:

CO^2	55
N	40
O	5

Secondo altri dati volumi 100 di latte contengono:

CO^2	7,6-7,4
N	0,7-0,8
O	0,1-0,09

(1) Il Söldner veramente distingue le quantità di fosfato potassico allo stato di fosfato *monopotassico* (1,156) e di fosfato *bipotassico* (0,835), di fosfato *bicalcico* (0,671) e di fosfato *tricalcico* (0,806), ma noi crediamo essere un po' azzardato coi mezzi analitici che si hanno oggi il distinguere nettamente i fosfati nei vari stati in cui si trovano in soluzione.

Le analisi di Schrodt e Hansen riguardo i componenti minerali del latte sono riassunte in G. Sartori, *Chimica e Tecnologia del latte*, vol. I, pag. 25.

Calcoli delle glandule mammarie. — Si formano alle volte delle concrezioni nelle glandule mammarie (delle vacche e delle capre) che sono bianche o verdastre, piccole come granelli di sabbia o anche grosse come una fava; il peso specifico ne è = 2,186. Due di queste concrezioni analizzate da Fürstenberg contenevano:

Carbonato di calcio . . .	91,67 %
Fosfati di calcio e di magnesio	1,95 »
Materie organiche. . . .	4,27 »
Grasso	1,11 »
Acqua	1,00 »

Un'altra concrezione, che pesava gr. 0,85, conteneva (Fürstenberg):

Fosfato di calcio e di magnesio	55,98 %
Carbonato di calcio . . .	17,45 »
Grasso	2,69 »
Altre materie organiche . .	18,55 »

In una concrezione trovata nel capezzolo di una capra, Wild (1854) trovò: 40 % di materie minerali (quasi tutto fosfato di calcio, con poco fosfato di magnesio) e 60 % di materia organica.

Fürstenberg da il nome di *pseudoconcrezioni* del latte a quelle costituite da un nucleo di caseina rivestito da crosta salina.

Latte di donna. — Il latte di donna differisce non poco dagli altri latti. La sua reazione alcalina è superiore a quella del latte di vacca. Il latte di donna come pure quello di asina, non coagula per l'azione degli acidi organici, nemmeno a caldo. Il suo peso specifico è 1,028-1,034. La composizione oscilla entro i limiti seguenti:

Acqua . . .	84-91,5 %	
Sostanze solide	16- 8,5	
Grassi . . .	1,5- 6,3	(media 3 %)
Albuminoidi .	0,7- 2,5	
Lattosio . .	3-8	(in generale 5-8 %)
Sali . . .	0,15-0,5	

Struve ha analizzato di confronto il latte di donna ed il latte di vacca ed ebbe i risultati seguenti:

	Latte di donna	Latte di vacca
Burro.	2,76	3,52
Caseina insolubile .	0,46	2,55
» solubile .	0,14	0,07
Albumina . . .	0,94	0,38
Peptoni . . .	0,41	0,32
Zucchero . . .	3,68	3,81
Sali . .	0,21	0,75
Acqua . .	91,40	88,60

I due latti conterrebbero gli stessi albuminoidi ma in proporzioni diverse, quello di donna ne contiene meno.

La media data da alcuni autori (Soxhlet, ecc.) sarebbe la seguente pel latte di donna e di vacca:

		Donna		Vacca	
Acqua . . .		87,41		87,17	
Caseina .	2,29	1,03	3,55		3,02
Lattoalbumina		1,26			0,53
Grassi . . .		3,78		3,69	
Lattosio . .		6,21		4,88	
Ceneri . . .		0,31		0,71	

Wartha ha analizzato (1890) il latte di 25 donne (ungheresi) dell'età di 18-40 anni e trovò:

	Media	Minimo	Massimo
Peso specifico	1,03276	1,02903	1,03638
Grassi	3,35	1,00	4,89
Albuminoidi .	1,796	1,26	2,23
Lattosio . . .	7,005	0,32	7,57
Ceneri	0,201	0,14	0,28
Acqua	87,613	86,22	97,19

Anche secondo le analisi di Munk e Heubner e quelle di Söldner e Cammerer il latte di donna non contiene 2-3 % di albuminoidi e molto meno 3,5 % come generalmente si ammette, ma una proporzione molto minore (1).

Si deve però notare che le tante analisi fatte sul latte di donna non possono essere sempre comparabili, essendo generalmente state eseguite in condizioni diverse, di età, razza, alimentazione, ecc.

Per vedere quanta differenza vi sia fra le antiche analisi di Vernois e Becquerel, Doyère, Simon, Filhol e Joly, ecc. basta consultare le vecchie tabelle della composizione del latte che trovansi in tutti i trattati di Chimica fisiologica o patologica non molto recenti.

In base ad antiche analisi (V. Tabella riassuntiva a pagina 396) si ammetteva che il latte di capra e quello di pecora che sono usati nell'allattamento avessero una composizione molto vicina al latte di donna. Ciò non è; essi contengono più albuminoidi.

Sotto l'influenza del fermento lattico il latte di donna si coagula più lentamente che quello di vacca e di altri animali; così pure col presame coagula ma il coagulo è poco abbondante, poco compatto e il siero rimane torbido. Ciò dipende dal fatto che il latte di donna contiene meno caseina e meno sali calcari ed è meno acido.

La *caseina* del latte di donna è diversa da quella

(1) Le ricerche di Söldner (*Berichte*, 1896, Ref. [illegible]) hanno dimostrato che in media gr. 100 di [illegible] della seconda settimana contengono [illegible] di albuminoidi, [illegible] di grasso, 6,50 di zucchero, [illegible] di residuo solido. Le variazioni [illegible] in zucchero ed albumina sono lievi mentre sono grandi quelle del grasso e della cenere. Nel primo tempo della lattazione il contenuto in materie estrattive è notevole (1,99 %); questo estrattivo manca quasi completamente nel latte vaccino e contiene poco azoto e quindi il calcolo dell'albumina dal contenuto in azoto è poco influenzato.

del latte di vacca (Wröblewsky, 1894) (1); essa contiene meno carbonio, più idrogeno, meno azoto, meno fosforo e più solfo di quella di vacca; è più ricca di calce. Si scioglie completamente nell'ammoniaca, negli alcali, ecc.

La caseina del latte di donna non è precipitata dal cloruro di sodio a saturazione come quella del latte di vacca, ma precipita col solfato di magnesio. Digerita col succo gastrico dà un residuo di nucleina meno abbondante e che si scioglie molto più rapidamente che non quello dato dalla caseina del latte di vacca.

Il latte di donna digerito con pepsina in liquido acido dà un peptone con potere rotatorio diverso ($\alpha_D = -79°,3$) da quello dato dal latte di vacca ($\alpha_D = -53°,2$).

Riguardo al *grasso* si osservi che secondo Pfeiffer in media il latte di donna ne contiene:

2,87 (latte di 1-6 mesi);
3,28 (latte di 6-12 mesi).

Il grasso del latte di donna non è stato ancora completamente analizzato. Insieme ai gliceridi vi è un poco di lecitina e di colesterina.

Secondo Tolmatscheff il latte contiene:

Colesterina . . .	0,0252-0,0358 %
Lecitina	0,0266-0,0569 »

Si era affermato che il *lattosio* del latte di donna è diverso dal lattosio degli altri latti, ma esperienze recenti ne avrebbero dimostrato l'identità.

L'*acido citrico* è pure contenuto nel latte di donna, allo stato di citrato di calcio, ma in proporzioni molto minori. In due analisi fatte da Henkel (1888) non fu trovato acido citrico nel latte di donna ma analisi recenti hanno dimostrato che ne contiene un poco (circa 0,05 ‰).

In quanto al *nucleone*, il latte di donna ne contiene molto più che non il latte di vacca; il primo ne contiene 0,124 % ed il secondo 0,056 %.

Su p. 100 del fosforo totale il latte di vacca contiene p. 6 ed il latte di donna p. 41,5 di fosforo allo stato di nucleone. Se poi si tien conto del fosforo organico della caseina si trova quasi tutto il fosforo del latte di donna sotto forma di fosforo organico.

Bingel ha trovato quasi sempre gli stafilococchi nel latte di donna, per lo più lo *Staphylococcus pyogenus albus*, più di rado l'*aureus*, i quali dall'esterno penetrano nelle ghiandole mammarie senza produrvi fenomeni patologici.

Le ceneri del latte di donna furono esaminate da Bunge (1874) e trovò:

	A		B	
	In p. 1000 di latte	In p. 1000 di ceneri	In p. 1000 di latte	In p. 1000 di ceneri
K^2O	0,779	35,15	0,703	32,14
Na^2O . . .	0,231	10,43	0,257	11,75
CaO	0,328	14,79	0,343	15,67
MgO . . .	0,064	2,87	0,065	2,99
Fe^2O^3 . . .	0,004	0,18	0,006	0,27
P^2O^5 . . .	0,473	21,30	0,468	21,42
Cl	0,437	19,73	0,445	20,35

A era un latte di 14 giorni dopo il parto con alimento, per 4 giorni, privo di cloruro di sodio.

B era un latte raccolto 3 giorni dopo il primo ma in questi tre giorni con nutrimento contenente gr. 30 di cloruro di sodio.

Reazione differenziale fra il latte di donna e quello di vacca. — Umikoff avrebbe trovato la reazione seguente differenziale tra il latte di donna ed il latte di vacca: il latte di donna trattato con ammoniaca, nella proporzione di 1 goccia di ammoniaca al 10 % per cm³ 5 di latte, a poco a poco e a temperatura ordinaria prende una colorazione rosso-violetta intensa. Questa colorazione non si osserva mai col latte di vacca. Pare anche che questa colorazione possa servire a distinguere l'età del latte; è tanto più intensa, affermasi, quanto più il latte è vecchio. Colle stesse quantità di latte e di soluzione ammoniacale si può costruire una scala colorante dal violetto pallido al violetto scuro, secondo che il latte è di 1 settimana a 4 e 5 mesi.

Non sappiamo se questa reazione sia stata confermata.

Il latte di donna tra 20 e 35 anni ha pressochè la stessa composizione. Prima dei 20 anni il latte è più concentrato, contiene più grasso, più caseina e più sali; sopra 35 anni contiene un po'meno di materie minerali. Il latte delle primipare è meno ricco di grasso e di lattosio che non quello delle multipare.

Se per caso durante l'allattamento ritorna la menstruazione si nota che in questo periodo il latte produce nei lattanti della diarrea o il vomito, benchè la composizione del latte sembri la stessa e solo siano un poco aumentati i sali e la caseina.

Se poi durante l'allattamento la donna rimane incinta si osserva spesso una notevole diminuzione nella secrezione lattea; durante la gravidanza la composizione del latte è poco modificata; il grasso però aumenta.

(1) Dumas e Cahours (1842) nella loro Memoria sulle materie albuminoidi trovarono eguale composizione nella caseina del latte e in quello di donna, non notarono proprietà diverse.

In certe malattie infettive il latte contiene dei germi patogeni, come ad esempio nella tubercolosi.

In causa di gravi emozioni, collera, terrore, ecc. il latte è ben poco modificato nella sua composizione apparente ma in realtà pare che alle volte contenga delle materie tossiche, specie di tossine o ptomaine le quali determinano nel lattante delle convulsioni ed anche la morte.

Nelle malattie febbrili anche la quantità di latte diminuisce; la caseina e i sali aumentano e il lattosio diminuisce; nelle malattie croniche il grasso e i sali aumentano e la caseina un poco diminuisce. Nella diarrea i grassi diminuiscono.

Il latte di vacca nell'allattamento dei bambini. — Il latte di vacca è usato da lungo tempo nell'allattamento artificiale dei neonati. Ma essendochè il latte di vacca è molto più ricco di albuminoidi che non quello di donna e nello stomaco del neonato si formerebbero dei coaguli troppo abbondanti e compatti, così si è raccomandato di diluire il latte di vacca con acqua.

Il latte di vacca diluito con ugual volume di acqua contiene pressochè la stessa proporzione di albuminoidi e di ceneri che il latte di donna, ma contiene allora meno lattosio e meno grasso. Perciò vi si aggiunge dello zucchero e generalmente del saccarosio. Ma il lattosio ha una grande importanza nella alimentazione del bambino e secondo Soxhlet non può essere sostituito da altri zuccheri. Perciò Soxhlet consiglia di aggiungere al latte una soluzione di lattosio.

Mescolando il latte di vacca con la metà del suo volume di una soluzione di lattosio a 12,3 % si ottiene una miscela che contiene le stesse quantità di sostanze nutritive del latte di donna, ma colla differenza che un terzo di principio grasso è sostituito da una quantità equivalente di lattosio:

	Latte di donna	Latte di vacca con aggiunta di $^1/_2$ p. di soluz. di zucch. di latte a 12,3 %.
Acqua	87,41 %	85,30 %
Albumina	2,29 »	2,37 »
Burro	3,78 »	2,46 »
Burro sostit. dal lattosio	—	1,32 »
Lattosio come equivalente della materia grassa mancante . .	—	3,19 »
Lattosio naturale . .	6,21 »	3,25 »
Lattosio per supplire alla quantità troppo piccola naturalmente esistente	—	2,96 »
Quantità totale di zucchero di latte . . .	—	9,40 »
Materie minerali . .	0,31 »	0,47 »

Come si vede il grasso sarebbe nella proporzione di grammi 1,32 in meno e Soxhlet aggiunge in più gr. 3,19 di lattosio che ha l'equivalente potere nutritivo; secondo Hübner infatti gr. 100 di grasso corrispondono a gr. 243 di lattosio riguardo al potere nutritivo e quindi per 1,32 di grasso occorrono 3,19 di lattosio.

Su questa stessa base razionale è fondata una prescrizione del prof. Hübner, direttore dell'Ospedale infantile di Lipsia e del prof. Hofmann, direttore dell'Istituto di igiene di Lipsia. Essi raccomandano ordinariamente per i bambini da 1 a 9 mesi una miscela di mezza parte di latte e mezza parte di una soluzione di lattosio che ne contiene gr. 69 per litro. Si ha così una miscela contenente: acqua 90,57 %, albumina 1,78, burro 1,85, lattosio 5,44, materie minerali 0,56.

Soxhlet enumera tutti i vantaggi dell'aggiunta del lattosio; questo zucchero non si trova che nel latte, non fermenta facilmente, ecc. Anche in base alle importantissime esperienze di Albertoni (1) sull'influenza del lattosio sulla pressione sanguigna e sui fenomeni di chimiotassi, il lattosio è lo zucchero preferibile a tutti gli altri. I leucociti sono sensibilissimi verso le soluzioni di lattosio e di glucosio.

Analisi chimica del latte. — I componenti principali che bisogna riconoscere e dosare nel latte sono l'acqua, i sali minerali, la caseina e gli altri albuminoidi, il grasso ed il lattosio.

L'analisi *immediata* del latte pei suoi componenti principali può essere rappresentata ed eseguita secondo lo schema a pagina seguente.

Presa del campione. — Una delle avvertenze principali nell'analisi del latte è di avere grande cura nel prendere il campione di latte da analizzare. Il latte non è che apparentemente omogeneo; contiene in sospensione i globuli di grassi; i grassi colla più grande rapidità tendono a portarsi alla superficie, come più leggieri, e formare la crema. Bisogna dunque analizzare il latte prima che si sia formata la crema, agitare il liquido con cautela, senza violenti scosse, per far in modo che sia omogeneo in tutta la massa e misurare subito le quantità di latte che occorrono per i diversi saggi quantitativi.

Dosamento dell'acqua e del residuo solido. — In una cassula a fondo piatto tarata e contenente circa 5 gr. di solfato potassico in cristalli, si mettono cm^3 10 di latte e si fa evaporare prima a b. m., poi in stufa a 95°-100°. Il solfato ha per iscopo di favorire l'evaporazione dell'acqua. Si può anche sostituirlo con sabbia silicea previamente lavata con acido cloridrico e poi arroventata.

(1) P. Albertoni, *Sul contegno e sull'azione degli zuccheri nell'organismo* in *Annali di Chimica e di Farmacologia*, 1889, IX e 1891, XIII, pag. 145 e 1892, XVI, pag. 65.

Analisi del latte.

Cm³ 20 di latte si diluiscono con cm³ 400 di acqua ed agitando si acidulano con poche goccie di acido acetico diluito:				
Il precipitato (*caseina+grassi*) deve essere raccolto su filtro tarato; lavato una o due volte con alcol, e 6-8 volte con etere caldo:		Il filtrato si divide in due parti:		
Il residuo essiccato a 110°-120°, si pesa: **Caseina.** Deve essere solubile in soda diluita. Incenerita lascia un po' di materie minerali.	Il filtrato (miscela alcoolico-eterea) si evapora a secco, a bagno maria, poi a 105° e pesato: **Grassi.**	Una parte si scalda all'ebollizione e ottiensi un coagulo. Si filtra:		La 2ª parte si evapora, si incenerisce e si dosano le materie minerali: **Sali minerali.**
		Il coagulo consta di: **Albumina o Lattoproteina.**	Nel filtrato si dosa il lattosio col liquido di Fehling: **Lattosio.**	

La diminuzione di peso ci dà la quantità di acqua e per differenza si ha la quantità di materia solida.

Un metodo comodo, col quale è molto facilitata l'evaporazione, è il seguente di Duclaux (1). Si usa l'apparecchio rappresentato dalla figura 227. Nel fondo del tubo a due branche *a* si mette un piccolo filo di platino a forma di spillo la cui capocchia chiude imperfettamente il lume del tubo; sopra si mette un pezzetto di spugna tagliato a forma di disco e che introdotto umido aderisce bene alla parete; su questo se ne mette un altro sino a riempire metà del tubo; si congiunge il tubo *a* con un tubo *b* a bolle contenente

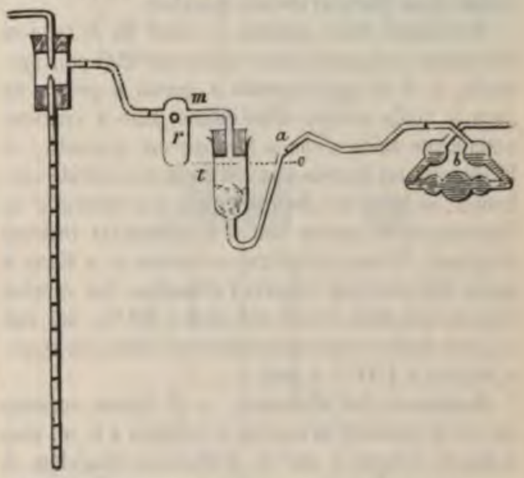


Fig. 227. — Apparecchio Duclaux per dosare il grasso nel latte.

acido solforico concentrato, poi si mette in un bagno maria sino al livello *c* e si fa passare una corrente d'aria mediante la pompa. Dopo circa un'ora la spugna è secca ed il peso del tubo costante. Rapidamente, mediante una pinza, si toglie il pezzo superiore della spugna e si versano nel tubo cm³ 5 di latte, si sovrappone l'altro pezzo di spugna e di nuovo si scalda a bagno maria o a 108° in bagno a cloruro di sodio, sino a peso costante.

Dalla spugna secca si può con 4-5 trattamenti con solfuro di carbonio estrarre tutta la materia grassa.

Si può calcolare la quantità di sostanza solida quando si conosca il peso specifico del latte e la quantità di grasso secondo la formola seguente di Fleischmann e Morgen:

$$x = a \, . \, 1 \, . \, 173 + 2 \, . \, 71 \left(100 - \frac{100}{sp.}\right)$$

essendo:

x = la quantità di materia secca in p. 100 di latte.
a = contenuto in burro.
$sp.$ = peso specifico del latte in esame.

(1) *Le Lait*, 1887.

Dosamento delle materie minerali. — Entro cassula tarata di platino si evaporano 5 oppure 10 cm^3 di latte, il residuo secco si carbonizza moderatamente e quando non si sviluppano più materie volatili si lava il carbone con acqua bollente raccogliendolo sopra un filtrino lavato, poi si evapora a parte il liquido di lavaggio, si rimette il carbone col filtrino entro la cassula e si calcina sino ad abbruciamento completo del carbone, meglio aggiungendo un poco di nitrato di ammonio. Se non si vogliono dosare ed esaminare separatamente i sali solubili si può evaporare il liquido acquoso di lavaggio entro la cassula stessa dopo l'incenerimento completo.

Dosamento della caseina. — Cm^3 25 di latte si diluiscono con acqua sino a circa cm^3 200 poi, agitando, vi si va aggiungendo a goccia a goccia un poco di acido acetico diluitissimo, sino a reazione nettamente acida e che si formino dei grumelli; si fa passare nel liquido una corrente di anidride carbonica, si lascia un poco in riposo e si raccoglie su filtro tarato la caseina che si è precipitata insieme al grasso. Si lava sul filtro con acqua e si tiene a parte il filtrato per dosarvi l'*albumina*. La caseina rimasta nel filtro si lava con alcol a 80 %, poi con un poco di alcol concentratissimo ed infine con etere, si essicca a 100° e si pesa.

Dosamento dell'albumina. — Il liquido acquoso da cui fu separata la caseina si evapora a b. m. sino a che sia ridotto a cm^3 5; l'albumina coagulata si raccoglie su filtro tarato e si lava, poi si secca a 100° e si pesa. L'albumina così ottenuta contiene delle materie minerali che si possono determinare e sottrarre dal peso dell'albumina grezza (Musso e Menozzi).

Operando in questo modo si deve avere insieme all'albumina anche la *lattoglobulina* che secondo alcuni esiste nel latte.

Alcuni propongono di *dosare e separare la caseina e l'albumina* precipitando la *caseina* col solfato di magnesio in polvere, lavando il precipitato con soluzione satura di solfato di magnesio; nel liquido filtrato si precipita l'albumina con soluzione di acido tannico. In ciascuno dei precipitati ottenuti si dosa l'azoto col metodo Kjeldahl.

Separata la caseina si può, secondo alcuni, dosare l'*albumina e la globulina* rimaste nello siero, aggiungendo al liquido filtrato un poco di cloruro di sodio e far bollire per coagulare i due albuminoidi, che si gettano su filtro, si lavano, si disseccano e si pesano.

Dosamento degli albuminoidi col metodo di Ritthausen. — Dopo separata la caseina e l'albumina rimane nel liquido sciolta un'altra materia albuminoide alla quale Millon e Commaille diedero il nome di *lattoproteina* e che precipita col nitrato acido di mercurio. Altri credono che questa materia albuminoide sia un poco di caseina non precipitata.

Non si ha ancora un metodo esatto per dosare la quantità totale degli albuminoidi del latte, tanto più se si deve applicare a latti diversi, quali quello di vacca, di donna, ecc. Il metodo di Ritthausen, che pure fu criticato in alcuni punti da alcuni autori, pare ancora il migliore e noi lo descriviamo quale trovasi nella *Guida pratica per l'analisi del latte* del prof. G. Sartori:

« Questo metodo è basato sul fatto che la legumina, la caseina, la conglutina e l'albumina, ecc. sono precipitate completamente e inalterate dall'ossido di rame.

« Occorrono due soluzioni:

« 1ª Solfato di rame cristallizzato gr. 63,5, acqua distillata sino a cm^3 1000; cm^3 10 di questa soluzione contengono gr. 0,2 di CuO;

« 2ª Soluzione di potassa caustica del peso specifico di 1,048 (gr. 50 di potassa con acqua distillata sino a cm^3 1000).

« Ecco come si procede: cm^3 10 di latte vengono diluiti con cm^3 100 di acqua distillata; vi si aggiungono cm^3 3-5 della soluzione rameica goccia a goccia, sempre agitando, e quindi cm^3 3-4 di soluzione alcalina. Un piccolo eccesso d'alcali rende il liquido torbido in causa della solubilità del caseinato rameico nella potassa e per ciò il liquido non deve reagire alcalino, ma neutro oppure leggermente acido; se è molto acido, rimane del rame in soluzione. Il precipitato contiene tutte le sostanze proteiche ed il grasso. Lasciato depositare il coagulo, si filtra per decantazione sopra filtro essiccato a 110°, e tarato. Il precipitato rimasto nel bicchiere viene lavato con cm^3 50 di acqua distillata; si mescola e si lascia depositare; quindi nuova acqua e nuova decantazione, alla fine si porta anche il precipitato sul filtro e si lava con acqua fino ad esaurimento completo. Il filtrato serve per la determinazione dello zucchero di latte.

« Si stende con diligenza il precipitato sul filtro mediante una spatolina di platino e si mette al sole finchè sia evaporata la maggiore quantità dell'acqua. In mancanza del sole si pone nella stufa a debolissimo calore. Allorquando il coagulo comincia a restringersi, lo si divide assai minutamente e si lascia nuovamente asciugare. In questa guisa, premendo colla spatola si ottiene una polvere fina che può facilmente essere portata verso la punta del filtro e digrassata in breve tempo, pel quale scopo s'introduce il filtro nell'apparecchio estrattore di Soxhlet e si esaurisce con etere.

« Il coagulo rameico digrassato si fa essicare a 110°-120° per due ore circa e si pesa; quindi si calcina insieme al filtro in crogiuolo di porcellana.

« (Filtro + coagulo-essiccato) — (peso filtro + cenere) $\times$ 10 dà la quantità di albuminoidi in parti 100 di latte ».

Dosamento dell'azoto totale. — L'azoto totale si dosa col metodo Kjeldahl su cm^3 10 di latte. Si deve scaldare moderatamente perchè altrimenti si formerebbe molta schiuma.

Alcuni consigliano di dedurre la quantità totale degli albuminoidi del latte moltiplicando la quantità dell'*azoto totale* pel noto coefficiente 6,25 %; ciò non è molto esatto. In questo modo si viene a calcolare come albuminoide anche l'azoto della cosidetta materia estrattiva, cioè dell'urea, del solfocianato, della lecitina, del nucleone, ecc. (V. sopra, *Latte di donna*).

Dosamento del grasso. — Si può dosare il grasso in modo molto grossolano mediante il *cremometro* e in modo più rapido e esatto col *lattobutirrometro di Marchand* o col *metodo areometrico di Soxhlet*. Il metodo areometrico di Soxhlet consiste nel prendere, in un apparecchio speciale, il peso specifico della soluzione eterea della materia grassa che si ottiene dibattendo il latte con etere e potassa. Quanto più il peso specifico è elevato tanto maggiore è la quantità di grasso. Si opera su cm^3 200 di latte.

Migliore di tutti è il metodo seguente per *pesata*.

Si riempie per circa $^2/_3$ una piccola cassula di porcellana di circa cm. 6 di diametro, con sabbia silicea ben secca, stata prima lavata con acido cloridrico e poi arroventata. Sulla sabbia si versano 10 cm^3 di latte, si evapora a b. m. e di tanto in tanto si rimescola con bastoncino di vetro o di platino; si completa il disseccamento a 100° entro stufa. Tutta la sostanza disseccata si mette dentro un filtro cilindrico di carta che si mette in un *estrattore di Soxhlet* già descritto a pp. 303 e 304, avvertendo di staccare tutta la materia dalla cassula. Nel palloncino tarato si mette dell'etere, si scalda, e dopo che l'etere è ripassato sulla sabbia 10 o 12 volte tutto il grasso è stato estratto. Si evapora a b. m. l'etere contenuto nel palloncino, si dissecca a 100° il residuo e si pesa.

Ora si trovano già fatti in commercio de' buoni filtri cilindrici di carta che si adattano bene all'estrattore Soxhlet.

È stato trovato buono anche il metodo di Schmidt per pesata, coll'apparecchietto di Molinari. Questo metodo consiste nello scaldare il latte da saggiarsi con acido cloridrico concentrato, poi dopo raffreddamento agitare con etere che toglie il grasso. L'apparecchietto di Molinari consta (fig. 228) di due piccoli matracci, l'uno A, di cm^3 90 e l'altro B, di cm^3 75 circa; il collo di B è unito a smeriglio con quello di A, in modo che l'apparecchio può poggiare sul fondo dell'uno o dell'altro matraccio. B è munito di una chiavetta a tre vie posta nel medesimo piano; quando questo piano è verticale il matraccio inferiore A o B comunica coll'aria ed il superiore B od A, mediante un tubo, comunica col fondo del matraccio inferiore, dimodochè il liquido del primo scende nel secondo; vi hanno due tubi ad immersione, l'uno in B, l'altro in A. Girando la chiavetta si toglie la comunicazione fra i due matracci, e quando si separa B da A si può chiudere questo con un tappo a smeriglio, e questo matraccio chiuso col tappo può essere tarato una volta per tutte. L'etere da adoperarsi deve essere ben lavato perchè non contenga alcol.

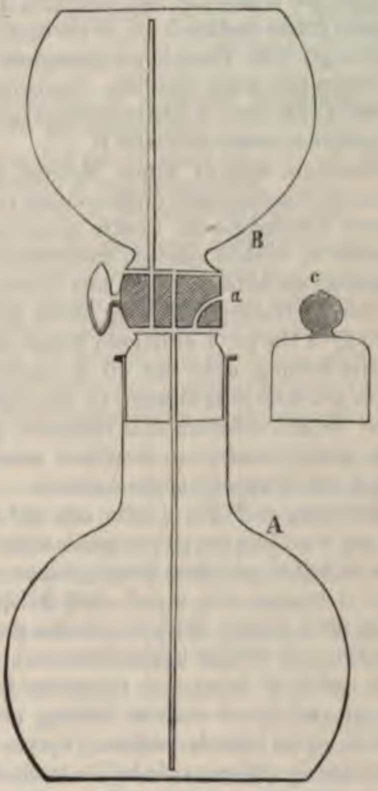


Fig. 228. — Apparecchio di Molinari.

Si esperimenta nel modo seguente: in A si versano cm^3 10 di latte, poi cm^3 10 di acido cloridrico concentrato, e si fa bollire per un minuto e mezzo al più, e si agita due o tre volte.

Il liquido si colora in bruno scuro, ma non bisogna che diventi nero, e la caseina prima precipitata si ridiscioglie. Raffreddato completamente si aggiungono cm^3 25 di etere, si unisce B con A, avendo chiusa la chiavetta, poi si agita per due minuti facendo comunicare coll'aria di tempo in tempo, girando *a*.

Si capovolge l'apparecchio in modo che B sia in basso e si lascia a sè 5-6 minuti; girando convenientemente la chiavetta, si fa passare il liquido acido in B, si torna a capovolgere l'apparecchio, si toglie B, e in esso si versano cm^3 10 di etere per esaurire il liquido acido. Chiusa la chiavetta si agita e conservando lo strato etereo, si getta via il liquido acido sgrassato. Congiungendo B con A si riuniscono

i liquidi eterei in A, si lavano due o tre volte con poca acqua distillata, operando come precedentemente, poi si smonta l'apparecchio. In A rimane l'estratto etereo con poca acqua; s'evapora a b. m., poi si essica a 107°-110° per 20 minuti, avendo cura di agitare un poco in ultimo per facilitare l'eliminazione dell'acqua; si lascia raffreddare in un disseccatore e si pesa.

Nel caso dell'analisi di un latte acido è meglio pesare (gr. 10) il latte che non misurarlo. Per l'analisi della crema bastano 5 gr. Si riferisce il peso ottenuto a gr. 100. Facendo più operazioni simultanee l'etere può essere distillato. Conviene avere molti vasi A, nei quali si adatta successivamente un solo e sempre lo stesso matraccio B.

Le esperienze fatte da Ettore Molinari di confronto con altri metodi esatti diedero ottimi risultati. Vi è anche il vantaggio che occorre meno etere che col metodo di Soxhlet (metodo areometrico).

Dosamento del lattosio. — Si dosa il lattosio direttamente col reattivo di Fehling, senza prima invertirlo. Si sa che gr. 1 di lattosio riduce cm^3 148 di reattivo Fehling, ossia cm^3 10 di reattivo sono ridotti da gr. 0,0676 di lattosio. La diluzione delle soluzioni ha però influenza sulla riduzione, per cui bisogna operare sempre in condizioni identiche e far uso di tabelle appositamente costruite.

Si diluiscono cm^3 25 di latte con cm^3 400 di acqua, poi si acidula con alcune goccie di acido acetico e si fa bollire per poco tempo, e dopo raffreddamento si diluisce sino a cm^3. 500 Il liquido si filtra per filtro asciutto entro un cilindro graduato. Si prendono cm^3 100 del liquido filtrato (corrispondenti a cm^3 5 di latte) e si mescolano entro un becher con cm^3 50 del reattivo Fehling, preparato secondo le norme date da Soxhlet. Coperto il vaso con un vetro da orologio si fa bollire la miscela *per 6 minuti*, si forma così dell'ossidulo rosso di rame che si raccoglie sopra un piccolo filtrino di amianto contenuto in un tubo previamente seccato e tarato, poi si lava rapidamente con acqua bollente, si asciuga e si scalda in una corrente di gas idrogeno secco, per trasformare Cu^2O in Cu, cioè in rame ridotto che si pesa. Colla Tabella a colonna seguente si conosce la quantità di lattosio: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, contenuta in cm^3 5 di latte, dal peso del rame in milligrammi.

Il calcolo si fa come pel dosamento del glucosio in modo simile: supponiamo che si siano ottenuti mgr. 292 di Cu. Noi sappiamo dalla Tabella che 295 di Cu corrispondono a mgr. 220,3 di lattosio e 290 di Cu a 216,3 di lattosio, dunque 0,005 di Cu corrispondono a 0,004 di lattosio, ossia 0,001 di Cu corrisponde a 0,0008 di lattosio e quindi, essendo mgr. 292 di rame trovato, la quantità di lattosio sarà: $216{,}3 + (0{,}0008 \times 2) = 217{,}9$ mgr. di lattosio in cm^3 5 di latte, cioè 4,358 per cm^3 100.

Cu	Lattosio	Cu	Lattosio
milligr.	milligr.	milligr.	milligr.
105	75,3	255	188,7
110	79,0	260	192,5
115	82,7	265	196,4
120	86,4	270	200,3
125	90,1	275	204,3
130	93,8	280	208,3
135	97,6	285	212,3
140	101,3	290	216,3
145	105,1	295	220,3
150	108,8	300	224,4
155	112,6	305	228,3
160	116,4	310	232,2
165	120,2	315	236,1
170	123,9	320	240,0
175	127,8	325	243,9
180	131,6	330	247,7
185	135,4	335	251,6
190	139,3	340	255,7
195	143,1	345	259,8
200	146,9	350	263,9
205	150,7	355	268,0
210	154,5	360	272,1
215	158,2	365	276,2
220	161,9	370	280,5
225	165,7	375	284,8
230	169,4	380	289,1
235	173,1	385	293,4
240	176,9	390	297,7
245	180,8	395	302,0
250	184,8	400	306,3

Si può dosare il lattosio anche nel liquido che ha dopo il dosamento della caseina, o dopo il dosamento degli albuminoidi col metodo di Ritthausen si fa bollire con acido solforico diluito per trasformare il lattosio in glucosio, poi si dosa col reattivo di Fehling.

Per l'analisi del latte si hanno metodi più spicci ma meno esatti da adoperarsi quando occorre far molte analisi di seguito, come nel caso della ricerca delle sofisticazioni; per la crema si usa il *cremometro*, pel grasso il *lattobutirrometro* o il metodo areometrico di Soxhlet, pel peso specifico il *lattodensimetro*, ecc. Ma tutto ciò più che alla *Zoochimica* spetta alla *Bromatologia*.

Cause che modificano le proprietà e la composizione del latte. — Sono moltissime le cause

che possono alterare, modificare la qualità del latte, e la proporzione dei suoi componenti.

Con una buona e scelta *alimentazione* aumenta il burro, mentre restano quasi costanti la caseina ed il lattosio. La secrezione del latte diminuisce quando si cambia l'alimento e riprende il suo corso normale dopo alcuni giorni. Se l'animale si nutre di cibi carnei diminuisce la caseina e cresce l'albumina.

Alcune piante comunicano al latte il loro sapore sgradevole o acido, quali sono: l'*aglio*, l'*assenzio*, la *rapa*, la *brassica rapa*, l'*Euphorbia cyparissis*, ecc.; altre piante colorano il latte, come ad es.: lo colorano in rosso il *Galium verum*, la *robbia*, alcuni *Equisetum*, *Euphorbia*, *Ranunculus*; in giallastro: la *carota* ed il *rabarbaro;* in azzurrastro: l'*Anchusa*, *Melampiro*, *Mercurialis annua*, *Polygorum fagopyrum*.

Il *jaborandi* aumenta la secrezione del latte e la *belladonna* la diminuisce.

Il lavoro dell'animale ha grande influenza sulla secrezione del latte; questo munto dopo una giornata di lavoro è meno ricco di principi fissi di quello che si ottiene dopo una notte di riposo.

Il latte secreto durante il *riposo* è ricco di burro; quello del mattino ne è più ricco di quello della sera.

Il latte prima del parto, e poco dopo, ha una composizione affatto diversa; dicesi *colostro;* contiene albumina invece di caseina.

Per un medesimo animale il burro aumenta prolungando la *mungitura*. Un latte che in media conteneva 3,6 % di burro ne diede esaminato successivamente nei vari periodi della mungitura:

0,9 — 1,4 — 2,8 — 6,6 — 7,2 %.

Hanno poi influenza la *razza* dell'animale, il *clima*, la *stagione*, ecc.

Passaggio dei medicamenti nel latte. — I composti di arsenico, ferro, antimonio, bismuto, zinco, mercurio, piombo, l'idrato di cloralio, il joduro di potassio e molti altri medicamenti passano nel latte. In alcuni casi è utile dare la sostanza medicinale alla nutrice per curare il bambino.

Secondo Pauli (1879) l'acido salicilico passa in piccola quantità nel latte; per una dose di 4-8 gr. in 24 ore ne trovò non più di 0,075-0,65 nel latte. La chinina non passa nel latte secondo Runge (1880).

Il passaggio della morfina nel latte non è, secondo alcuni, ancora dimostrato. Però si conoscono dei casi di avvelenamento di bambini che hanno preso il latte dopo che la madre aveva ingerito un preparato d'oppio. Una donna aveva ingerito delle forti dosi di *liquor opiis sedativus* a goccie 20 per dose, ed il bambino dopo aver preso due volte il latte morì. Il dottor Evans raccomanda di non somministrare i preparati di oppio alle donne lattanti se non con molta prudenza.

Il latte può essere in certi casi un utile veicolo per amministrare dei medicamenti. Emulsiona facilmente l'*olio di fegato di merluzzo*, se vi si aggiunge a poco a poco; l'emulsione si conserva bene, non cambia e non si separa ed ha il vantaggio che copre bene l'odore ed il sapore dell'olio. È utile l'aggiunta di pancreatina, perchè venendo il latte in parte peptonizzato rende l'emulsione più perfetta.

Secondo il Western Druggist una buona formola è la seguente:

Latte condensato	gr.	120
Acqua	»	60
Pancreatina	»	2

Si mescola e si lascia alla temperatura di 40° per 2 ore, poi si aggiunge:

Olio di fegato di merluzzo . .	gr.	250
Essenza di mandorle amare	goccie	5
Acqua q. b. per completare	gr.	500.

Si deve aggiungere in un mortaio l'olio poco a poco, e di tanto in tanto mettervi l'acqua in piccola quantità.

Il *jodo* quando è mescolato col latte non dà più la sua reazione caratteristica coll'amido. La somministrazione del jodo col latte può essere efficace come la jodocaseina ed altri preparati jodurati. Così dicasi dei composti mercuriali e di altri composti.

Colostro. — Poco tempo prima e poco tempo dopo il parto si secerne dalle glandole mammarie un liquido che non ha proprio tutti i caratteri del latte e che dicesi *colostro*. Dopo il parto, e a poco a poco la sua composizione si modifica e diventa vero latte; dopo 15-20 giorni non è più colostro.

Il colostro è un liquido giallastro, alquanto viscoso, che una settimana dopo il parto è bianco o quasi. Osservato al microscopio dimostra di contenere dei globuli del latte ma principalmente dei grossi globuli granulosi costituiti da un ammasso di piccoli globuli di grasso entro una grossa cellula di cui è visibile ancora il nucleo; questi globuli si dicono *globuli* o *corpuscoli del colostro* o *corpi globulosi di Donné*. La figura 229 rappresenta una gocciolina di colostro visto al microscopio. La figura 230 rappresenta una goccia di colostro disegnata dal Besana (1).

Il peso specifico del colostro è superiore a quello del latte; è 1,056 circa.

La composizione del colostro è molto diversa da quella del vero latte. I risultati delle analisi del colostro di 22 vacche sono rappresentati nella Tabella seguente (Engling, 1878-80):

Peso specifico . . .	1,059-1,079	%
Sostanza secca. . .	24,34-32,57	»
Grasso	1,88-4,68	»
Caseina.	2,64-7,14	»
Albumina	11,18-20,21	»
Zucchero	1,34-3,83	»
Ceneri	1,18-2,31	»

(1) Sartori, loc. cit., pag. 40.

Clemm, dal colostro di donna in diversi periodi, ottenne i risultati seguenti (Hoppe-Seyler, *Physiol. Chem.*):

	4 settimane prima del parto		Prima del parto		Dopo il parto	
	I.	II.	17 giorni	9 giorni	24 ore	2 giorni
Acqua	94,52	85,12	85,17	85,85	84,30	86,79
Materie solide	5,47	14,80	14,83	14,14	15,70	13,21
Caseina	—	—	—	—	—	2,18
Albumina	2,88	6,90	7,48	8,07	—	—
Grasso	0,71	4,13	3,02	2,35	—	4,86
Zucchero	0,73	3,94	4,37	3,64	—	6,10
Sali	0,44	0,44	0,45	0,54	0,51	—

Il colostro vero, di donna, contiene dunque molta albumina e quasi nulla di caseina; esso per l'azione del calore coagula. La materia azotata complessiva va diminuendo mano a mano che il colostro diventa latte, mentre invece cresce la sostanza grassa. Le analisi di Engling lo dimostrano bene.

Secondo Engling il colostro non contiene *lattosio* ma un idrato di carbonio che si comporta come glucosio o galattosio. La nucleina vi è contenuta talvolta sino nella proporzione del 2 % (?).

Il latte che si secerne dopo il parto non si deve usare nell'alimentazione, almeno sino a quando non coagula più per l'azione del calore. Si deve inoltre notare che in seguito al parto le materie fisse tendono ad aumentare. Man mano che cresce il periodo dell'allattamento, il latte diventa meno abbondante ma la qualità è migliore.

L'ammoniaca rende il colostro filante e viscoso.

Gli *albuminoidi del colostro* si possono separare nel modo seguente: Si precipita la *caseina* coll'acido acetico, poi le *globuline* col solfato di magnesio e l'*albumina* con una soluzione d'acido tannico. In ciascun precipitato si dosa l'azoto. Si dosa l'azoto totale del colostro, poi si fa la differenza colla somma dei tre dosamenti precedenti e si avrà l'azoto *non albuminoide* contenuto nel colostro.

L'acido acetico non precipita tutta la caseina e aumenta quindi la quantità di globuline.

Conservazione del latte. — Il latte è un liquido che lasciato a sè facilmente si altera, diventa acido, poi coagula. Può conservarsi bene per raffreddamento o per riscaldamento.

Scaldato 20 minuti a 110°-115° (in vasi chiusi) o solamente 5 minuti a 115° si conserva lunghissimo tempo; scaldato 20 minuti a 105°-110° si conserva alcune settimane, poi inacidisce.

Per conservare il latte si possono impiegare varî antisettici chimici quali l'acido salicilico, il borace, l'acido borico, l'aldeide formica o formalina, ecc. ma non sono da raccomandarsi.

Thomsen (1896) ha fatto varî saggi sull'azione relativa dei varî mezzi chimici per conservare il latte ed ebbe i risultati riassunti nella Tabella a pagina seguente.

La formaldeide o formalina è quella che agisce meglio. In massima però l'autore è contrario all'uso di tutte le cosidette sostanze per conservare il latte. Il latte condensato si conserva bene.

Latte condensato o concentrato. Conserve di latte. — Da molti anni è usato, specialmente per l'alimentazione dei bambini, il cosidetto latte condensato o concentrato. È un prodotto che si conserva bene e se ne può essere provvisti quindi in quelle località in cui non vi è latte fresco.

Il latte ordinario di vacca deve essere fresco, sano e sterilizzato, poi si evapora nel vuoto e ridotto a $^1/_4$ o ad $^1/_5$ del proprio volume con o senza aggiunta di saccarosio. Quando è ridotto a consistenza di miele viene messo in scatole di latta, portate poi alla temperatura di 100°-102° per distruggere i fermenti, quindi sigillate e messe in commercio.

Generalmente prima di concentrare il latte e dopo che si è pastorizzato, si usa di aggiungere del *saccarosio* il quale agisce come antisettico e dà alla massa quella consistenza sciropposa ricercata dal consumatore; il latte ben condensato somiglia al miele, ne ha il gusto ed è solamente un poco più fluido. Diluito con acqua serve bene nell'alimentazione.

La media composizione del latte *concentrato* o *condensato* è la seguente:

Peso specifico 1,30.

Materia grassa (burro)	10 %
Lattosio	12 »
Saccarosio aggiunto	38 »
Materie albumin. (caseina, ecc.)	10 »
Materie fisse (ceneri)	2 »
Acqua	28 »
	100

Mezzo conservatore	per 100 del mezzo conservatore	Dopo 2 giorni	Dopo 4 giorni	Dopo 6 giorni	Dopo 7 giorni	Dopo 8 giorni (Acido lattico per 100)	Dopo 11 giorni (Acido lattico per 100)
Latte puro . . .	—	lieve punta	debolmente acido	acido	acido e coagulato	0,68	0,71
Formaldeide (40 %)	0,0125	dolce	dolce	dolce	dolce	dolce 0,12	acido e coagulato 0,43
	0,025	id.	id.	id.	id.	dolce 0,10	dolce 0,14
	0,05	id.	id.	id.	id.	dolce 0,07	dolce 0,10
H^2SO^3	0,05	id.	id.	lievissimamente alterato	acido e coagulato	0,42	0,52
Acido borico e borace	0,05	id.	id.	dolce	dolce	dolce 0,10	acido 0,32
» salicilico . . .	0,025	id.	id.	id.	lievissimamente alterato	acido 0,26	0,42
	0,05	id.	id.	id.	dolce	dolce	acido 0,33
» benzoico . . .	0,025	id.	id.	lievissimamente alterato	acido	acido 0,45	0,52

Cm³ 1300 di latte naturale dànno cm³ 266 di latte concentrato senza zucchero, ma coll'aggiunta dello zucchero se ne ha cm³ 350 (*latte concentrato zuccherato*). Diamo la composizione di due campioni di latte concentrato del commercio, uno dei quali preparato coll'aggiunta di saccarosio:

	Senza zucchero	Con zucchero
Acqua	50,3	25,0
Caseina e albumina .	15,5	12,2
Grasso	14,0	10,8
Zucchero di latte . .	17,6	13,5
Ceneri	2,6	2,5
Saccarosio	—	36,0

Da ciò si vede come la composizione del latte condensato non debba differire da quella del latte ordinario che per la quantità dell'acqua e per la quantità di zucchero, se di questo ne fu aggiunto durante l'operazione.

La composizione media del latte concentrato è (peso specifico in media 1,30):

Materia grassa (burro) . . .	10 %
Lattosio	12 »
Saccarosio (aggiunto) . . .	38 »
Materie albumin. (caseina, ecc.)	10 »
Ceneri (materie fisse) . . .	2 »
Acqua	28 »

Ora se ne fabbrica molto senza aggiunta di zucchero. Fra le altre vi è la grande fabbrica Drenckhan a Stendorf presso Entin nello Schleswig-Holstein (brevetto Scherff). Si scalda il latte per 1-2 ore a 100°-113° in boccie chiuse e a pressione di 2-4 atmosfere. Poi si fa la condensazione a 65°-70° diminuendo la pressione di 65 cm. Si riduce il volume a $^1/_3$. Il latte conserva tutte le sue buone qualità.

Polvere o conserva di latte. — È una polvere bianco-giallastra che si fabbrica a Gossau in Svizzera e che contiene tutti i componenti del latte in forma solida. Si vende in scatole del peso netto di gr. 125 e corrispondente a 1 litro di latte. E. Ambühl trovò in due campioni di questa conserva di latte:

	I. Fatta con latte intatto	II. Fatta con latte scremato
Acqua . . .	3,92 %	4,17 %
Grassi . . .	26,04 »	1,65 »
Albuminoidi .	24,38 »	35,56 »
Zucchero di latte	38,51 »	52,37 »
Sali	7,24 »	7,51 »

Latte sterilizzato. — Non tutti sono d'accordo sull'uso del latte sterilizzato; secondo Leeds il latte bollito si coagula un poco più lentamente nello stomaco ed è meno rapidamente digerito dai succhi gastrici e pancreatico.

I fanciulli deboli non dovrebbero, secondo molti autori, essere allattati con latte sterilizzato di vacca o di capra; il colore brunastro che ha dopo la sterilizzazione indica già un principio di alterazione.

Un latte anche perfettamente sterilizzato può essere dannoso in causa delle tossine che si secernono dai bacilli prima che il latte sia sterilizzato; colla sterilizzazione si distruggono bensì i bacilli ma non le tossine che prima questi hanno prodotto.

Koumys. — Il *Kumis* o *Koumys* è una bevanda alcolica ed acida che da lungo tempo si prepara dai popoli nomadi delle steppe del Sud della Russia e dell'Asia centrale, quali i Kirghisi, i Kalmuchi, ecc. Si prepara generalmente col latte di cavalla, con metodi alquanto diversi secondo le tribù.

Secondo alcuni gli albuminoidi del latte si trovano nel kumis in gran parte trasformati in propeptone e peptone.

La Tabella seguente fa vedere la differenza di composizione tra il latte di cavalla e il koumys preparato da varî giorni (Vieth):

	Latte di cavalla	Koumys di 1 giorno	Koumys di 8 giorni	Koumys di 21 giorni
Acqua	90,06	91,87	92,38	92,42
Alcol	—	3,29	3,26	3,29
Burro.	1,09	1,17	1,14	1,20
Caseina	1,89	0,80	0,85	0,79
Albumina		0,15	0,32	0,32
Lattoproteina e peptoni		1,04	0,59	0,76
Lattosio	6,85	0,39	0,09	—
Acido lattico	—	0,96	1,03	1,00
Ceneri solubili . . .	0,08	0,10	0,12	0,13
» insolubili . . .	0,23	0,23	0,22	0,23

Per maggiori particolari sul koumys rimandiamo al *Suppl. Ann. all'Enciclopedia di Chimica*, 1886, pag. 434.

Kefir. — È una bevanda fermentata acidula, lievemente alcolica e peptonificata, simile al koumys, che gli abitanti del Caucaso preparano col latte di cavalla, capra o vacca.

Il kefir è specialmente preparato dai montanari di Elbroz e Kasbeck nel Caucaso ove si denomina *Ghippo*.

Per ottenere il kefir si mette del latte entro vasi in cui hanno avuto luogo fermentazioni precedenti di kefir, e dopo due giorni lo si mette in bottiglie se si vuole averlo spumante.

L'azione sudorifera, espettorante, diuretica, ecc. di questo preparato l'hanno fatto entrare nell'uso terapeutico.

La trasformazione del latte in kefir avviene per l'azione di un fermento speciale formato da tanti piccoli grumi che sono un ammasso di batteri; in causa di questi fermenti il latte a una temperatura di circa 35°-40° subisce contemporaneamente le fermentazioni alcolica e lattica. Il lattosio viene prima scisso in glucosio e galottosio:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6$$

e questi zuccheri subiscono poi la fermentazione alcolica:

$$C^6H^{12}O^6 = 2CO^2 + 2C^2H^5OH$$

e la fermentazione lattica:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3.$$

Diamo le analisi seguenti di tre kefir, di cui uno debole, uno di forza mediocre e uno forte:

In 100 centimetri cubi	Dopo 24 ore kefir debole	Dopo 48 ore kefir discreto	Dopo 72 ore kefir forte
	gr.	gr.	gr.
Caseina	2,56	2,67	2,56
Albumina	0,75	0,77	0,76
Peptone	0,02	—	0,02
Zucchero	3,84	—	1,53
Alcol (alcolometro di Tralles)	0,4	0,05	1,5
Acido lattico	1,35	1,50	1,35

Il kefir è un liquido torbido, bianco, spesso spumante, di sapore acidulo.

Come si vede dalle analisi precedenti la maggior parte del lattosio è trasformato in alcol e acido lattico; inoltre una parte degli albuminoidi rimane trasformata in peptoni.

Hammarsten (1886) ha analizzato tre campioni di kefir preparati da due giorni:

	1	2	3
Acqua	88,26	89,09	89,49
Albuminoidi (1) . . .	3,31	2,98	3,18
Grassi	3,35	3,10	2,81
Lattosio	2,78	2,90	2,37
Acido lattico	0,81	0,60	0,76
Alcol	0,70	0,66	0,70
Sali	0,79	0,65	0,68

(1) Le materie albuminoidi contenevano:

	1	2	3
Caseina	2,96	2,74	2,99
Latto-albumina . . .	0,28	0,17	0,10
Peptoni	0,05	0,07	0,08
	3,29	2,98	3,17

IV.

URINA, SEDIMENTI E CALCOLI URINARI

Urina.

Sarebbe quasi inutile dimostrare la importanza dello studio dell'urina; in tutti i tempi questo studio fu considerato come un potente mezzo di diagnosi delle malattie. Anche considerata nell'individuo allo stato normale, l'urina ha la massima importanza perchè ci rappresenta il risultato del ricambio materiale, il risultato delle varie reazioni chimiche che avvengono dentro l'organismo. La qualità e composizione dell'urina sono in intima relazione colla natura della alimentazione (carnea o vegetale, abbondante o deficiente, ecc.), col lavoro materiale e mentale, collo stato d'animo, ecc. ecc.

Cenno storico. — Sino dalla più remota antichità l'urina ha attirato l'attenzione dei medici; si era già osservato che in varie malattie l'urina cambia di colore, di trasparenza, ecc. (1).

L'esame chimico dell'urina grossolanamente comincia con Paracelso e Van Helmout (1644), poi con Willis (1662), Bellini (1683) e Boerhaave (1724); però sino alla metà del XVIII secolo si conosceva soltanto che l'urina putrefatta fornisce per distillazione un sale volatile, carbonato di ammonio, e che dal residuo secco si può estrarre il fosforo (2). Fu soltanto verso la metà del secolo XVIII che si incominciò lo studio chimico dell'urina. Rouelle scoprì l'urea nell'urina umana e l'acido benzoico o ippurico nell'urina degli erbivori; già nel secolo XVII si era ottenuto il fosforo per calcinazione del residuo secco lasciato per evaporazione dell'urina; Scheele nella seconda metà del secolo XVIII vi scoprì l'acido urico al quale attribuì, e con ragione, la formazione della renella e dei calcoli urinari; Wollaston al principio di questo secolo analizzò un gran numero di specie diverse di calcoli. Cruickshanks, trovò il *glucosio* nell'urina dei diabetici e notò che l'urea si combina coll'acido nitrico (3).

Berzelius pel primo diede un'analisi, completa pel tempo, dell'urina. Ma poi Prout, Proust (4), Liebig, Millon, Harley, Scherer, Beale, Simon, Lehmann,

---

(1) È curioso notare come già Otto Tachen, detto Tachenius, di Hervorden, farmacista prima, dottore in Medicina a Padova e che visse lungo tempo in Venezia, osservasse verso il 1666 che i sali dell'urina provengono dagli alimenti, che l'urina dei moribondi è pressochè priva di sali e infine che il ferro digerito non passa nelle urine, ma che è intieramente eliminato per l'intestino e annerisce le materie fecali. La reazione chimica che adoperava (colla noce di galla) non era tale, come sappiamo oggi, da riconoscere se il ferro passava allo stato organico, come si dice oggi, ma il fatto in fondo è esatto.

(2) Lemery, *Cours de Chimie*.

(3) Un chimico inglese, Cruickshanks, esaminò attentamente un'urina diabetica di confronto con urine normali; durante queste ricerche, pubblicate nel 1797, egli ottenne l'urea cristallizzata, notò la proprietà che ha questa sostanza di essere precipitata dall'acido nitrico, indicò dei metodi analitici per dosare varie sostanze nell'urina, ecc. È da questo lavoro, secondo Berzelius, che cominciano le nostre conoscenze esatte sull'urina. Importante è pure il lavoro di Vauquelin e Foucroy, *Mémoires I et II sur l'Urine* (*Ann. de Chim.*, 1799, t. XXXI e XXXII) e *Sur l'analyse des calculs urinaires humains;* et *Memoria sulla natura chimica e la classificazione dei calcoli o concrezioni* (*Ann. du Muséum d'Hist. nat.*, IV, 1804).

Vauquelin Luigi Nicola, celebre chimico, nato nel 1763 in Saint-André d'Hébertot e morto nel 1829, al quale debbonsi numerosissime ricerche in Chimica minerale, organica e animale; ricordiamo solamente quelle: sulla respirazione degli insetti e dei vermi (1791), sullo sperma umano (1791), sul fegato (1791), sull'acido benzoico nell'urina degli erbivori (1809), sui capelli (1806), sulla materia cerebrale dell'uomo e di alcuni animali (1812), l'analisi comparata dell'urina di vari animali (1812), sui bezoardi intestinali (1812), sul chilo del cavallo (1812), sulle ova, l'esame chimico delle lacrime (1791), sulle ossa (1807 e 1808), sul principio colorante del sangue (1816), analisi della sinovia (1817), sugli escrementi dei serpenti (1822), sulla natura chimica e la classificazione dei calcoli o concrezioni (1804, con Fourcroy), Memoria per servire alla storia chimica della germinazione e della fermentazione (1806), ecc.

(4) Proust Giuseppe Luigi, chimico francese, e che spesso si confonde col Prout inglese (V. pp. 211 e 369), nacque nel 1754 in Angers e vi morì nel 1826. Prima farmacista capo della Salpêtrière in Parigi, poi fu chiamato professore di Chimica nella Scuola militare di Segovia e di Madrid, ove aveva uno splendido laboratorio che fu poi saccheggiato e distrutto dai Francesi (1808); tornato in Francia e malveduto dall'Impero si ridusse a vita privata; ebbe poi nel 1816 una pensione accademica di 10,000 lire dall'Istituto. Questo distinto chimico fece un gran numero di ricerche importanti per la Chimica minerale, organica e animale. Nel 1799 scoprì il glucosio nell'uva (*Mémoire sur le sucre des raisins*, in-8°, 1808); fece molte ricerche sull'oro, argento, uranio, mercurio, ecc; ottenne, come Prout, l'urea pura, osservò i cristalli di nitrato d'urea, riconobbe che in certi casi l'urina è quasi priva di cloruri, ecc.

Di speciale interesse è la sua Memoria: *Faits pour la connaissance des urines et des calculs* (*Annales de Chim. et de Phys.* [2], t. XIV, pag. 257).

Il lavoro *Sui sedimenti rossi dell'urina* (1820), in cui si dimostra che sono costituiti da urato di ammonio, è del dott. Prout e non di Proust.

Golding-Bird, Gorup-Besanez, Neubauer e Vogel, Salkowsky, Baumann, ecc., fecero ricerche importantissime su questo liquido. Col perfezionarsi della Chimica e specialmente dei metodi analitici si sono molto ampliate le idee intorno la natura di questo liquido tanto complesso e variabile.

Non vi è, si potrebbe dire, un tipo fisso e assoluto di urina normale; vi può essere una urina normale solamente per un dato individuo. E già in ogni individuo varia per le più lievi circostanze.

Lo studio dell'urina è in istretto rapporto con quello della nutrizione.

L'urina, dice Cl. Bernard, rappresenta in qualche modo il *detritus* risultante dai fenomeni chimici intimi che si compiono nell'organismo.

L'urina già per se stessa contiene quasi tutto l'azoto che si elimina dall'organismo e la determinazione di questo azoto serve di misura per conoscere le trasformazioni dei corpi azotati (albuminoidi) entro l'organismo.

Vierordt dà la Tabella seguente degli escreti di un adulto in 24 ore, a cui noi avremmo voluto aggiungere anche l'azoto eliminato dai polmoni. Sarebbe da tener conto anche della piccola quantità di azoto eliminata dalla pelle sotto forma di urea, di gas azoto, ecc.

	Acqua	C	H	N	O	Sali	Totale
Respirazione	330	248,8	—	?	615,15	—	1229,9
Pelle	660	2,6	—	?	7,2	—	669,8
Urina	1700	9,8	3,3	15,8	11,1	26	1766,0
Feci	128	20	3	3	12	6	172
Acqua formata nell'organismo	—	—	32,89	—	263,4	—	296,3
TOTALE . . .	2818	281,2	39,19	18,8	908,85	32	4134

Noi sappiamo, in base alle ricerche di Regnault e Reiset, di Möller, Schultz, di Sagen e Novak, ecc., che in media un adulto emette colla respirazione e traspirazione gr. 5,5 di azoto gassoso in più di quello assorbito colla respirazione, ma dobbiamo anche dire che Pettenkofer e Voit contestano questi risultati e che Regnault e Reiset, Jolylet, Bergonié e Ségalos hanno trovato invece, alcune volte, un *deficit*. Non è dunque ancora affatto risolta, la questione se si elimina dell'azoto gassoso in più di quello respirato; ma è molto probabile.

È per mezzo dunque dell'urina che si elimina la maggior quantità di azoto dall'organismo. Su circa gr. 19 di azoto che si eliminano allo stato di composti azotati circa 16 si eliminano per le urine, 3 per le feci.

Così pure per i sali: su circa gr. 32 di sali che si eliminano in 24 ore, 26 passano colle urine e 6 colle feci.

Tolto l'azoto dell'urea e dell'acido urico, ciò che resta dicesi azoto delle materie estrattive o *azoto estrattivo;* il rapporto fra l'azoto totale dell'urina e le diverse forme dell'azoto urinario sarebbe in media il seguente:

	Azoto eliminato in 24 ore	Riferito a 100 di azoto totale
Azoto totale . . .	15,8	100
» dell'urea . .	14,0	88,6
» dell'acido urico	0,2	1,26
» estrattivo . .	1,6	10,14

Si ammette che tutto l'azoto dell'urina provvenga dalla disassimilazione degli albuminoidi. Ciò non è forse completamente esatto.

Reni. — Nei mammiferi l'apparecchio escretore dell'urina è costituito da due glandule poste nella cavità addominale ai lati della colonna vertebrale e all'altezza tra la seconda e prima vertebra lombare; due glandule che diconsi *reni*. Da ognuna di queste glandule partono due *canali escretori* detti *ureteri*, i quali si immettono nella *vescica*.

L'anatomia dei reni fu stabilita principalmente dalle ricerche di insigni anatomici italiani e basti ricordare: i *coni* o le *piramidi* del Malpighi, i

Celebre è la lotta fra Proust e Berthollet riguardo la legge delle proporzioni definite. Berthollet non ammetteva le proporzioni definite, con cui i corpi si combinano, come legge generale, invece Proust sosteneva le idee di Wenzel e di Richter e con un gran numero d'analisi esatte d'ossidi e di solfuri, principalmente, dimostrò la costanza di composizione dei corpi composti; questa discussione incominciata nel 1798 terminò nel 1809 colla vittoria a Proust e a Dalton.

corpuscoli o *glomeruli* del Malpighi, i *tubi di Bellini* (1).

Nei reni è attivissima la circolazione del sangue la cui pressione (***pressione sanguigna***) nel rene è di millimetri 130; la velocità di formazione dell'urina aumenta colla pressione e quindi tutte quelle cause o sostanze che aumentano la pressione sanguigna aumentano la eliminazione dell'urina.

I reni tendono a mantenere costante la composizione del sangue; è enorme la quantità di sangue che in un giorno passa attraverso ai reni.

I reni sono essenzialmente costituiti da tubi epiteliali separati da vasi sanguigni e da poco tessuto connettivo. Il rene contiene 82-84 % d'acqua (Frerichs).

Le materie albuminoidi trovate da Gottwalt nel rene del cane sono:

Albumina	1,1-1,4 %
Globulina	8,6-9,2
Gelatina	0,9-1,8
Albuminoidi solubili nel Na^2CO^3	1,4-1,6

Nelle sostanze estrattive del tessuto renale furono trovate le sostanze seguenti: xantina, ipoxantina, *leucina*, taurina, urea, acido urico, creatina, cistina, *glicogeno*, inosite, sali minerali, sali ammonici. Il *rene contiene* inoltre un poco di materia grassa. Mediante la glicerina poi si può estrarre dal tessuto renale dei fermenti o enzimi che si dicono *istozimi* dei quali uno ha la proprietà di sdoppiare l'acido ippurico in glicocolla ed acido benzoico.

Cloetta estrasse dal rene di bue e umano circa 1 ‰ di *inosite*.

L'urea, l'acido urico, l'ossalato di calcio ed il *glucosio non esistono*, secondo alcuni, nel tessuto renale che allo stato patologico.

Caratteri fisici e organolettici dell'urina. — L'urina detta normale è un liquido giallo o giallognolo un poco fluorescente, di sapore salino amarognolo odore speciale, caratteristico e quasi di muschio appena emessa. L'urina normale è perfettamente trasparente e solo dopo un certo tempo deposita una piccola quantità di muco, con cellule epiteliali staccatesi dalle pareti degli ureteri, della vescica, dell'uretra, ecc.

Non in tutti i vertebrati è liquida; i rettili e gli uccelli emettono un'urina che ha l'aspetto di poltiglia biancastra.

L'urina degli erbivori ha colore giallo o bruno; è spesso alcalina, torbida per i fosfati terrosi e carbonati terrosi che si depositano, mentre invece l'urina dei carnivori e degli omnivori essendo acida, questi fosfati stanno sciolti.

L'urina dei carnivori è sempre più colorata, acida, trasparente.

L'urina dei carnivori ha un peso specifico superiore a quella degli erbivori.

L'urina normale dell'uomo non è mai torbida nel momento dell'emissione.

All'aria le urine si colorano di più e specialmente quella degli erbivori: ciò dipende specialmente dall'ossidazione di sostanze di natura fenolica, quali la *pirocatechina*, ecc.

Noi considereremo in ciò che segue essenzialmente l'urina umana.

Quantità di urina secreta. Raccolta. — La quantità di urina emessa in 24 ore varia molto con diverse condizioni, quali l'alimentazione, lo stato d'animo, l'età, ecc.

Sulla quantità di urina escreta nelle 24 ore ha grande influenza la quantità di acqua ingerita e degli alimenti in generale. L'ingestione di grande quantità di acqua aumenta subito la quantità di urina.

L'uomo adulto emette da 1100 a cm^3 1400 di urina in 24 ore, in media 1300. Altri, quali il Vogel, dànno una media di cm^3 1500.

La discordanza grande che trovasi nei vari autori dipende anche dal fatto che i numeri citati si riferiscono a popolazioni diverse; pei Tedeschi la media è 1500 cm^3 perchè la media del peso del loro corpo è più elevata di quella del francese e dell'italiano; poi fanno grande uso di birra.

In casi di malattia la quantità di urina può variare da 700 a cm^3 3500.

In un caso di polidipsia Harley osservò l'emissione in 24 ore di cm^3 4960 di urina, il cui peso specifico era 1,010.

Un adulto elimina in media cm^3 20 di urina per chilogrammo del corpo; il fanciullo ne elimina, pei lo stesso peso, quasi il doppio. La secrezione urinaria aumenta dopo il pasto ed è in diminuzione dopo il sonno.

L'urina che deve essere analizzata bisogna raccoglierla entro vaso ben graduato e pulito oppure pesarla.

La quantità di urina varia molto in certe malattie; diminuisce nelle malattie febbrili acute, nell'idropisia, nelle diarree; invece aumenta molto nel diabete, e in certi casi di albuminuria.

Vi sono dei medicamenti detti *diuretici* perchè attivano la escrezione urinaria aumentando la pressione sanguigna, tali sono l'alcol, il nitrato potassico, la caffeina e la digitale. Il migliore diuretico è la *diuretina*; è un diuretico diretto che agisce

(1) Bellini Lorenzo, celebre anatomico, nato in Firenze nel 1643, morto nel 1704. È classica la sua Memoria *Sulla struttura e l'uso dei reni*; scoprì i canali uriniferi, che vanno sotto il nome di *tubi di Bellini* o *tubi belliniani*. Non si confonda con R. Bellini, tossicologo, che studiò (1870) il succo gastrico (V. p. 369).

stimolando gli epiteli renali ed aumenta la quantità dell'urina anche quando il miocardio non risente più l'influenza dei rimedi cardiaci sopraccennati.

Trasparenza. — L'urina normale è trasparente, limpida al momento dell'emissione e si conserva così sino a che rimane acida; però dopo emessa a poco a poco lascia separare un poco di muco che toglie la trasparenza perfetta e si raccoglie al fondo del vaso conico insieme ad un poco di cellule epiteliali provenienti dalla vescica. Se l'urina è molto densa e molto acida può dopo raffreddamento diventare torbida per deposito di *urati acidi*. Questo deposito per l'azione del calore scompare per ritornare dopo raffreddamento. Se poi l'urina diventa alcalina od è alcalina durante l'emissione allora è torbida per separazione di fosfati terrosi che non si sciolgono scaldando, ma bensì coll'acido acetico; le urine torbide per urati acidi diventano limpide scaldando ma non diventano limpide coll'acido acetico.

L'urina normale dibattuta fa schiuma, ma non persistente; invece l'urina albuminosa dà una schiuma persistente. Le urine chilose sono lattiginose.

Colore. — Il colore dell'urina umana normale è giallo o giallo d'ambra. Le urine patologiche possono essere quasi incolore o di color giallo scuro, giallo rosso, rosso-brune o quasi nere.

Vogel distingue le urine in tre gruppi secondo tre colori con tre nuanze diverse:

1) *Urine giallastre:*
   a) giallo pallido;
   b) giallo chiaro;
   c) giallo.
2) *Urine rossastre:*
   a) giallo-rossa;
   b) rosso-gialla;
   c) rossa.
3) *Urine brune:*
   a) rosso-brune;
   b) bruno-rosse;
   c) nero-brune.

Dopo il lavoro intellettuale spesso l'urina è assai poco colorata.

La colorazione non normale dell'urina può essere dovuta alla *materia colorante del sangue*, a quantità maggiori di *fenolo* o di *pirocatechina;* le *materie coloranti biliari* dànno colorazione gialla intensa sino a bruno verdastro; una grande quantità di *indicano* dà colorazione azzurra; un color giallo vivo o giallo verdastro può esser dovuto al passaggio di certi medicamenti, quali il *rabarbaro*, la *senna*, la *crisarobina*, la *santonina*, la *frangula*, ecc.; una colorazione giallo-rossa o rosso vivo all'*antipirina;* la colorazione bruna o bruno-verdastra stando all'aria può essere dovuta a *fenolo*, *pirocatechina*, *creosoto*, *resorcina*, *arbutina* o *trementina*, *kairina*, *idrochinone*, *naftalina*, ecc., e in genere a quei medicamenti che hanno funzione chinonica o fenolica. In casi di colera, di tifo, ecc., si sono osservate delle urine verdastre o azzurrastre.

Odore. — L'odore dell'urina fresca normale è un odore caratteristico, speciale, che può dirsi *urinoso;* questo odore persiste all'aria sino a che l'urina è acida. Quando l'urina comincia ad alterarsi e subire la fermentazione ammoniacale dell'urea allora ha odore disgustoso, ammoniacale.

L'ingestione di varie sostanze fa cambiare l'odore all'urina normale e acida; dopo ingestione di essenza di trementina l'urina ha odore di essenza di viole; gli asparagi invece dànno all'urina un odore sgradevolissimo; se i reni sono ammalati queste sostanze non dànno più l'odore caratteristico all'urina.

Nella cistinuria l'urina è puzzolenta, così pure nella cistite, ecc. L'urina dei diabetici ha odore di acetone.

Sapore. — Il sapore dell'urina è salato, un poco amarognolo, dovuto principalmente al cloruro di sodio.

Proprietà ottiche. — L'urina normale ha azione sulla luce polarizzata, devia quasi sempre a sinistra e quasi mai a destra; e ciò tanto nell'uomo quanto negli animali. Di rado l'urina è affatto inattiva sulla luce polarizzata.

Peso specifico. — L'urina, come vedremo, ha una composizione chimica assai complessa e variabile, si capisce quindi che anche il peso specifico deve variare molto. Il peso specifico normale è 1,018-1,022, ma può discendere a 1,006 e anche 1,0004 e può crescere sino a 1,050 e anche 1,070. L'uso di abbondanti bevande abbassa il peso specifico a 1,003; quando invece si ingerisce poca acqua, oppure è abbondante il sudore e molt'acqua si elimina per la pelle ed i polmoni come nei lavori muscolari, nello stato febbrile, ecc., il peso specifico aumenta.

Una alimentazione azotata abbondante aumenta l'urea, ecc., e quindi aumenta il peso specifico. L'urina della notte che è meno abbondante e più concentrata, è molto più densa che l'urina del giorno. L'urina della donna è meno densa di quella dell'uomo; ancor meno pesante è quella del fanciullo.

In moltissime malattie si ha diminuzione della quantità di urina e peso specifico elevato. Però nel diabete si ha nel tempo stesso abbondante urina e peso specifico elevato (1,020-1,050).

In molte malattie il peso specifico è inferiore di molto alla media, come ad esempio nella poliuria nervosa, nelle forti diarree, ecc.

Si può determinare il peso specifico dell'urina col *densimetro* o col *picnometro* o colla *bilancia di*

Westphall. Un buon densimetro alle volte può bastare, ma deve essere ben costruito e verificato; bisogna disporre di una quantità un po' grande di urina perchè quei piccoli densimetri detti *urometri* generalmente non sono esatti. Bisogna, qualunque sia il metodo che si impiega, che la temperatura dell'urina sia di 15°.

Il metodo del *picnometro* o della *boccetta* è il più esatto, ma meno rapido.

La *bilancia di Westphall* dà risultati esatti ed è di uso comodo.

Composizione chimica dell'urina. — L'urina contiene acqua con materie solide e gasose sciolte.

Secondo molti autori l'urina emessa in 24 ore sarebbe di gr. 1300 di cui:

Acqua	1243
Materie solide	57

Le *materie solide* si distinguono in:

Sostanze organiche. . . .	gr.	36,0
» minerali	»	21,0

In cm³ 1000 di urina vi sarebbero i *gas* seguenti:

CO^2	cm³	16
O	»	0,6
N	»	7,7

Altri invece per una quantità giornaliera di 1500 grammi di urina trovano (Vogel):

Acqua	1440
Materie solide	60

Le sostanze che trovansi sciolte nell'urina sono numerose e non tutte egualmente importanti; possiamo dividerle in 3 gruppi:

1) *Sostanze organiche azotate:* urea, acido urico, acido ippurico, creatinina, allantoina, xantina, acido ossalurico, acido solfocianico, eteroxantina, paraxantina, leucomaine, acido indossilsolforico, acido scatossilsolforico, materie coloranti, fermenti solubili (pepsina, ecc.), acido fenilsolforico, ecc.

Max Cloetta (1897) ha trovato nelle cosidette materie estrattive dell'urina un acido complesso: $C^{66}H^{116}N^{70}S O^{54}$ che denomina acido *uroprotico*.

2) *Sostanze organiche non azotate:* acidi volatili (acetico, ecc.), acido ossalico, acido succinico, acido lattico, acido fosfoglicerico, acido paraossifenilacetico, acido paraossifenilpropionico, acido diossifenilacetico, acido paraossifenilglicolico, acido fenil e cresilsolforico, inosite, glucosio (traccie).

3) *Sostanze minerali:* cloruri di sodio e di potassio, solfato e fosfato di sodio, fosfati di calcio e di magnesio, silice e ferro (traccie), sali ammoniacali, nitriti e nitrati, ossalato di calcio.

Schiapparelli e Peroni trovarono il litio nelle urine normali dell'uomo.

Vista la composizione qualitativa dell'urina si capisce facilmente quale deve essere il modo di agire su di essa dei principali reattivi:

1) Per l'azione del calore l'urina normale rimane limpida, solo il suo colore si fa più intenso;

2) Trattata con acido cloridrico e lasciata a sè deposita dell'acido urico; cogli alcali (potassa, soda o ammoniaca) dà un precipitato costituito da fosfati terrosi o da fosfato ammonico-magnesico;

3) Col cloruro di bario dà un precipitato costituito da solfato e fosfato;

4) Col nitrato d'argento dà un precipitato complesso costituito principalmente da cloruro e fosfato d'argento;

5) Coll'acetato di piombo dà un precipitato bianco abbondante (cloruro, solfato e fosfato di piombo);

6) Col nitrato mercurico dà un precipitato bianco costituito essenzialmente da un composto dell'urea coll'ossido e nitrato mercurico;

7) Col cloruro ferrico ed acido acetico dà un precipitato bianco giallastro di fosfato ferrico;

8) Coll'ossalato di ammonio dà precipitato di ossalato di calcio;

9) Con 4-5 volumi di alcol dà un precipitato costituito in gran parte di sali minerali.

Berzelius già al principio di questo secolo diede una analisi dell'urina normale, completa per quanto lo permettessero i metodi analitici di allora. Lehmann fece poi una serie importante di ricerche sulla composizione dell'urina allo stato sano e nelle malattie (1). Non possiamo riprodurre queste vecchie analisi che non hanno più se non un interesse storico. Dobbiamo limitarci ai risultati di analisi molto più recenti.

Riguardo la composizione quantitativa media si hanno grandi discordanze secondo gli autori e secondo le nazionalità; nel tedesco e nell'inglese la cui alimentazione in generale è più azotata e il peso medio del corpo maggiore, la quantità di materiali solidi è superiore a quella dell'urina del francese. Le medie ottenute in Francia darebbero i risultati seguenti:

	Per 1 litro	Per l'urina di 24 ore
Urea	20,7	27,00
Acido urico	0,4	0,52
» ippurico . . .	0,5	0,65
Creatinina	0,8	1,03
Altre sostanze organiche	3,5	4,5
Cloruri alcalini . . .	9,0	11,7
Solfati alcalini . . .	3,0	3,9
Fosfati alcalini . . .	2,0	2,6
» terrosi . . .	1,0	1,3
Sali ammoniacali . .	0,6	0,8
	41,5	54,0

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, 1842 (1), t. XXVI e XXVII.

Secondo altri autori francesi, essendo l'urina emessa in media gr. 1300, si ha:

Materia solida organica . . .	36,24
» » minerale . . .	21,20

Riportata a gr. 1000 di urina si avrebbe la composizione media seguente:

	Acqua	956,00
Materie organiche	Urea	25,37
	Acido urico	0,40
	» ippurico	0,50
	Creatinina, creatina	1,00
	Xantina	0,04
	Materie coloranti	0,01
	Acidi grassi, glucosio . . .	piccole quantità
	Acido fenilsolforico . . . (allo stato di sali di potassio)	piccole quantità
	» cresilsolforico . . .	
	» indossilsolforico . .	
	» paraossifenilacetico .	
Materie minerali	Cloruro di sodio	10,60
	Solfati alcalini	3,10
	Fosfato di calcio	0,31
	» di magnesio	0,45
	Fosfati alcalini	1,43
	Sali ammoniacali	0,70
	Silice, ferro	traccie
	Acido nitrico, nitriti, bromuro di potassio	
	Solfocianati, ossalato di calcio: H^2O^2	
	Gas: CO^2, O, N	—

Secondo gli autori tedeschi e svedesi il peso specifico dell'urina normale è 1,020-1,025 e la quantità emessa varierebbe da cm^3 1500 a 2000 in 24 ore.

Hammarsten dà la composizione seguente per la urina delle 24 ore (1500 cm^3):

Materie solide	gr.	60
Sostanze organiche	»	35
Urea	gr.	30,0
Acido urico . . .	»	0,7
Creatinina	»	1,0
Acido ippurico . .	»	0,7
Altre materie organiche	»	2,6
Sostanze minerali	gr.	25
Cloruro di sodio . .	gr.	15,0
Acido solforico (H^2SO^4)	»	2,5
» fosforico (H^3PO^4)	»	2,5
Potassa (K^2O) . . .	»	3,3
Ammoniaca (NH^3) .	»	0,7
Magnesia (MgO) . .	»	0,5
Calce (CaO) . . .	»	0,3
Altre sostanze minerali	»	0,2

Kerner e Vogel hanno dato un quadro comparativo della composizione dell'urina, dello siero sanguigno e della linfa; da cui risulta evidente l'azione eliminatrice dell'escrezione urinaria riguardo ai cristalloidi del sangue (urea, acido urico, ecc.).

Nella Tabella seguente sono riassunti i risultati delle analisi di Kerner e J. Vogel, per l'urina:

COMPOSIZIONE	KERNER — Uomo di 23 anni — peso 72 chilogrammi durata dell'osservazione: 8 giorni — Su 24 ore			S. VOGEL
	Minimum	*Maximum*	Media	Media ottenuta in numerose osservazioni fatte su individui diversi
Quantità d'urina . . . . cm^3	1099	2150	1491	1500
Peso specifico	1,015	1,027	1,021	1,020
Acqua	—	—	—	1440
Materia solida	—	—	—	60
Urea	32,00	43,4	38,1	35
Acido urico	0,69	1,37	0,94	0,75
Cloruro di sodio	15,00	19,20	16,5	16,5
Acido fosforico	3,00	4,70	3,42	3,5
» solforico	2,26	2,84	2,48	2,0
Fosfato di calcio	0,25	0,51	0,38	—
» di magnesio	0,67	1,29	0,97	—
Fosfati terrosi totali	0,92	1,80	1,35	1,2
Ammoniaca	0,74	1,01	0,83	0,65
Acidi liberi	1,74	2,20	1,95	3

Recentemente (1897) C. Platt (1), visti i pochi dati positivi che si hanno nei trattati sulla composizione dell'urina normale, ha raccolto i risultati delle diverse ricerche analitiche fatte in molti anni, e le ha ordinate secondo l'età, il sesso e lo stato di salute. L'urina normale può essere di un giallo di ambra pallido fino al giallo paglia; può essere limpida o lievemente appannata, avere odore aromatico, reazione acida (gr. 2-4 di acido ossalico sulla quantità ottenuta in 24 ore) D^{15}. 1,015-1,025 negli adulti (in media 1,020 nell'uomo, 1,018 nella donna); quantità in 24 ore: cm^3 1100-1600 (in media cm^3 1450 nell'uomo, cioè cm^3 22 per chg. di peso, cm^3 1250 nella donna).

Egli dà la composizione media generale seguente:

	Urina normale	Valore medio per adulti		
		Uomo		Donna
		Grammi in urina ottenuta in 24 ore	Grammi per ogni chg. di peso del corpo	Grammi in urina ottenuta in 24 ore
	grammi			
Materia solida	45,0-65,0	60,0	0,91	51,0
Urea	20,0-50,0	34,0	0,51	30,0
Acido urico	0,3-0,8	0,6	0,009	0,5
Creatinina	0,4-1,3	0,9	0,014	0,8
Acido ippurico	0,4-1,0	0,7	0,010	0,6
Xantina, sarcina, ecc.	0,001 0,010	0,005	—	—
Acido ossalico	0,020-0,030	0,025	—	—
» glicerinfosforico	0,010-0,020	0,015	—	—
Acidi propionico, valerianico, capronico, butirrico	0,008-0,080	0,040	—	—
Fenolo, cresolo, ecc.	0,005-0,020	0,010	—	—
SO^3 allo stato di eteri solforici	0,090-0,500	0,250	—	—
Acido indossilsolforico calcolato come indaco	0,005-0,019	0,008	—	—
» solfocianico	0,001-0,008	0,004	—	—
» paraossifenilacetico, acido paraossifenilpropionico, acido diossifenilacetico e ac. paraossifenilglicolico	0,010-0,030	0,020	—	—
Sali biliari	0,0 0,010	0,008	—	—
Idrato di carbonio (*a*)	0.014-0,075	0,044	—	—
Corpi diversi (*b*)	traccie	traccie	traccie	traccie
Cloro	5,0-10,0	7,3	0,110	6,0
P^2O^5	2,0-3,5	3,0	0,045	2,5
SO^3	1,5-3,0	2,2	0,033	1,9
K^2O	2,5-3,5	3,0	0,045	2,8
Na^2O	4,0-6,0	4,5	0,068	4,0
NH^3	0,5-0,8	0,72	0,010	0,6
CaO	0,2-0,4	0,30	0,0045	0,28
MgO	0,3-0,5	0,40	0,0066	0,35
Fe	0,001-0,010	0,007	—	—
SiO^2, CO^2, H^2O^2, nitrati, nitriti, Mn, Cu	traccie	traccie	traccie	traccie

(*a*) Il potere riduttore dell'urina normale corrisponde in media a 0,3 °/₀ di glucosio.

(*b*) Acidi: lattico, succinico, glicuronico, ossalurico; urorubinogeno, urorubino, acido scatossilsolfonico, pigmento di Giacosa, acido scatossilglicuronico; nefrozimasi, pepsina ed altri fermenti, paraxantina, eteroxantina, guanina, adenina, pirocatechina, idrochinone, ecc.

(1) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 19, pag. 382; *Chem. Centralbl.*, 1897, I, pag. 75; *La Farm. mod.* di Madrid, 1897, pag. 488 e *Amer. Journ. Pharm.*, 1897, pag. 412. — Una media così generale, dedotta da tante analisi disparate, non ha importanza che per dare una idea complessiva della composizione dell'urina.

Gas nell'urina normale.

	In 100 volumi di gas	In 1 litro di urina
	cm³	cm³
CO^2	65,40	15,95
O	2,74	0,65
N	31,86	7,77

Purtroppo non si ha in Italia una numerosa serie analisi esatte che ci facciano conoscere la compo-zione media dell'urina in determinate condizioni di imentazione, di lavoro, ecc. Ed è qui da avvertire e spesso i dati sulla composizione media dell'urina no riprodotti molto inesattamente in alcune opere aliane o tradotte dal tedesco.

Analisi chimica dell'urina.

L'analisi dell'urina può avere per iscopo di rico-scere le sostanze che normalmente trovansi in sa e determinarne la quantità, per vedere le va-azioni che subiscono per varie cause; oppure rico-scere e dosare sostanze anormali prodotte nelle rie malattie o per trasformazione delle sostanze edicinali.

Reazione chimica dell'urina. — L'urina fresca normale ha spiccata reazione acida alla carta di rnasole; però essa non è dovuta ad acidi liberi e pecialmente all'acido urico come si ammetteva una olta, ma bensì a sali acidi e specialmente al fosfato cido di sodio come ammise prima Liebig, il quale nzi dimostrò che l'acido urico poteva trasformare l fosfato neutro di sodio in fosfato acido:

$$Na^2HPO^4 + C^5H^4N^4O^3 = NaH^2PO^4 + C^5H^3NaN^4O^3.$$

Che questo però sia il modo col quale il fosfato bisodico del sangue viene nel rene trasformato in fosfato acido di sodio non è ancora in modo sicuro dimostrato. Si deve pensare che anche l'acido carbonico è capace di trasformare il fosfato bisodico in fosfato monosodico:

$$H^2CO^3 + Na^2HPO^4 = NaHCO^3 + NaH^2PO^4$$

e che secondo alcuni gr. 1000 di urina fresca sviluppano nel vuoto circa cm³ 100 di gas, costituito quasi unicamente di CO^2.

Del resto con una facile esperienza, facendo cioè passare una corrente di anidride carbonica attraverso una soluzione di fosfato bisodico, che ha reazione alcalina, si può dimostrare facilmente la formazione di fosfato acido ed il liquido assume reazione acida.

L'urina diventa molto acida per una alimentazione molto carnea; il solfo degli albuminoidi si trasforma in acido solforico che va nell'urina in forma di solfati. Un'alimentazione vegetale, ricca di acidi organici (tartarico, citrico, ecc.), i cui sali alcalini ossidati nell'organismo dànno carbonati alcalini, diminuisce l'acidità dell'urina e può anche farla diventare alcalina.

L'acidità dell'urina si determina con una soluzione $\frac{N}{10}$ di soda o di potassa caustica. L'acidità trovata si calcola come acido solforico e da alcuni come acido cloridrico o anche come acido ossalico.

Meglio sarebbe che tutti riferissero l'acidità ad acido cloridrico, che è l'acido normale tipico, monobasico, e che si trova libero nel succo gastrico.

Si prepara una soluzione esattamente titolata $\frac{N}{10}$ di soda, così che 1 cm³ corrisponda a 0,00365 di HCl. A 25, o 50, cm³ di urina si aggiunge a poco a poco la soluzione di soda e di tanto in tanto una goccia piccola di urina, si porta su carta azzurra di tornasole molto sensibile; se essa dopo qualche secondo è arrossata si continua l'aggiunta di soda sino a che non diventi più rossa; se poi si porta una goccia del liquido su carta rossa e si vede diventare azzurra, allora si ricomincia l'operazione con eguale quantità di urina, si aggiunge qualche goccia di meno di soda e si coglie il punto preciso di neutralizzazione.

L'acidità totale (apparente) dell'urina delle 24 ore (gr. 1500), secondo Vogel, è di gr. 2-4 di acido ossalico ossia 1,15-2,3 di acido cloridrico. Secondo J. Hoffmann l'acidità dell'urina in 24 ore corrisponde in media a gr. 1,74 di HCl.

Questa sarebbe l'acidità *apparente* dell'urina; l'acidità *reale* si determina colla quantità di soda necessaria a trasformare tutti gli acidi e i sali acidi in sali chimicamente e teoricamente neutri. Ed infatti abbiamo nell'urina, come nel sangue, i fosfati mono e bisodico: $NaHPO^4$ e Na^2HPO^4, che dànno all'urina la reazione anfotera, per cui nel momento vicino alla saturazione il liquido arrossa la carta azzurra e fa diventare azzurra la carta rossa. A cm³ 50 di urina si aggiungono cm³ 25 di soluzione $\frac{N}{10}$ alcalina, poi si precipitano i fosfati e i carbonati neutri con cm³ 25 di una soluzione $\frac{N}{10}$ di $BaCl^2$. Si filtra, si prelevano cm³ 50 di liquido filtrato, corrispondenti a cm³ 25 di urina e a cm³ 12,5 di soluzione titolata di soda, e in essi si dosa l'eccesso di soda con soluzione $\frac{N}{10}$ di acido cloridrico che neutralizza a volumi eguali la soluzione $\frac{N}{10}$ di soda. Si continua l'aggiunta dell'acido sino a che una goccia del liquido arrossi lievemente una carta azzurra di tornasole.

Sia N il numero dei cm³ di HCl $\frac{N}{10}$ impiegato, (cm³ 12,5 — cm³ N) sarà il numero dei cm³ di HCl $\frac{N}{10}$ corrispondenti all'acidità di cm³ 25 di urina.

È chiaro che non si può determinare l'acidità reale dei fosfati mono e bisodico direttamente colla soluzione di soda caustica, perchè tanto il fosfato trisodico che si formerebbe Na^3PO^4 quanto il fosfato bisodico hanno reazione alcalina alla carta reattiva.

Fermentazione dell'urina. Decomposizione dell'urea. Riconoscimento dell'alcalinità. — La urina lasciata a sè, specialmente se la temperatura è superiore a 20°, a poco a poco si altera, diventa torbida e la reazione da acida diventa alcalina.

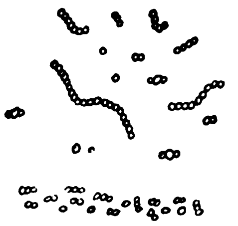


Fig. 231. — *Micrococcus ureae.*

Questa metamorfosi è dovuta al fatto che l'urea per l'azione di un enzima che si secerne da un micrococco (*micrococcus ureae*) (fig. 231) o da un bacillo (*bacillus ureae*) (fig. 232), si idrata e si trasforma in carbonato di ammonio:

$$CO\begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2 \end{matrix} + 2H^2O = (NH^4)^2CO^3.$$

Questi fermenti organizzati secernono la *urasa* di Musculus, che rapidamente idrata e scompone l'urea. In queste condizioni l'urina ha odore ammoniacale e lascia depositare del fosfato ammonico-magnesico. Nella cistite e in altre malattie l'urina

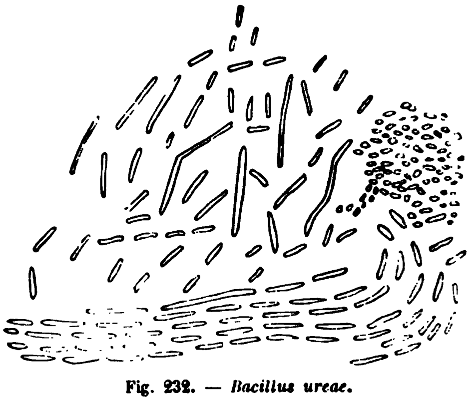


Fig. 232. — *Bacillus ureae.*

può subire la fermentazione ammoniacale già dentro la vescica ed allora è emessa con reazione alcalina. L'alcalinità dell'urina può essere dovuta anche a carbonati alcalini o a fosfati alcalini.

Se un'urina data da esaminare è alcalina alla carta di tornasole, si sottopone al saggio indicato nella Tabella seguente per conoscere quale è la causa della alcalinità:

<table>
<tr><td rowspan="3">L'urina è alcalina. La si scalda in un tubo d'assaggio.</td><td>Si sviluppa un gas che rende azzurra la carta di tornasole. Il deposito contiene fosfato ammonico-magnesico.</td><td colspan="3">L'urina è divenuta ammoniacale in seguito a decomposizione dell'urea, sia nella vescica, sia dopo l'emissione.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Non si sviluppa gas. Il deposito non contiene fosfato ammonico magnesico.</td><td rowspan="2">L'urina è alcalina quando esce dalla vescica.</td><td>Sufficientemente concentrata, per aggiunta di un acido, svolge un gas che intorbida l'acqua di calce (CO^2).</td><td>L'alcalinità è dovuta a carbonati alcalini.</td></tr>
<tr><td>Per eguale trattamento non isvolge nessun gas.</td><td>L'alcalinità è dovuta a fosfati alcalini.</td></tr>
</table>

Determinazione dell'acqua e delle materie solide. — La quantità di materie solide, e quindi di acqua, che trovasi nell'urina, varia molto secondo che si esamina l'urina dopo il pasto, o nella mattina o dopo molte bevande. Harley già da lungo tempo ebbe i risultati della Tabella qui accanto.

La quantità di materia solida si può determinare in vari modi.

Urina	Densità	Residuo solido °/oo
Dopo il pasto (*urina cibi*)	1,025	58,35
Della mattina (*urina sanguinis*)	1,012	32,61
Dopo bevande (*urina potus*) . .	1,009	20,97

a) Determinato il peso specifico si può dedurne, con una certa approssimazione, la quantità di materia solida per litro; basta moltiplicare per 2 (secondo Trapp) o per 2,33 (secondo Haeser) le tre ultime cifre decimali. Supponiamo che il peso specifico sia 1,021, il peso delle materie solide in un litro sarà: $21 \times 2,33 = 48,9$ grammi.

Quando l'urina è ricca di glucosio e di albuminoidi questo metodo non è esatto.

b) Si evapora a b. m. in cassula di platino tarata cm^3 5-10 di urina ed il residuo si dissecca a 100°-102° in stufa per circa 2 ore sino a peso costante. Però con questo metodo, che è il più comunemente adoperato, vi sono causa di perdite. Già col vapor d'acqua possono eliminarsi delle materie volatili; poi il fosfato acido di sodio quando l'urina è concentrata, decompone alla temperatura del b. m. una parte dell'urea in CO^2 e ammoniaca. Si ha in ogni caso un residuo solido inferiore al vero.

Neubauer ha proposto di scaldare l'urina (cm^3 2) in una navicella di porcellana contenuta in un largo tubo di vetro, scaldato in un bagno maria chiuso, che termina ad un estremo con un tubo a cloruro di calcio e coll'altro con una boccia contenente cm^3 10 di acido solforico titolato e un aspiratore; durante il riscaldamento a b. m. fa passare una corrente di aria secca. Pesa il residuo secco e dosa l'ammoniaca nell'acido titolato. È metodo poco pratico, anche perchè il residuo dell'urina si dissecca difficilmente anche in questo modo.

Peggio poi è l'aggiunta di soda per neutralizzare l'urina, come qualcuno ha proposto.

c) Meglio è evaporare nel vuoto in presenza di acido solforico cm^3 1-2 di urina in vetrino da orologio tarato, dopo 48 ore circa il residuo non perde più di peso. Si possono così fare più dosamenti senza perdita di tempo.

Meglio ancora pesare l'urina entro un piccolo vaso di Erlenmeyer munito di un tappo smerigliato e fare l'evaporazione nel vuoto sull'acido solforico.

Materie minerali. - Dosamento. — L'urina fornisce in media 1,5-2 % di ceneri.

Si determinano le ceneri evaporando cm^3 10 di urina in una cassula di platino e carbonizzando il residuo. Se si calcina sino ad avere le ceneri bianche vi è certezza di perdere dei cloruri e probabilità che qualche sale, come i fosfati e solfati, siano ridotti. Perciò è bene, quando la massa carbonosa non sviluppa più materie volatili, estrarre con acqua bollente il residuo carbonoso, raccogliere su filtrino (che non contenga ceneri o un peso noto) e lavare bene. Tutte le acque di lavaggio si evaporano e si calcinano a parte. Il carbone lavato, col filtrino, si rimette nella cassula e si calcina sino a residuo bianco.

Sostanze che si trovano nell'urina normale.

Faremo cenno della ricerca e del dosamento solamente dei principali componenti.

Urea : $CO(NH^2)^2$. — Da chi fu scoperta, come si estragga dall'urina, come si prepari artificialmente e quali siano le sue proprietà fisiche e chimiche, fu già detto a pag. 282.

La sostanza denominata *matière savonneuse animale* da Rouelle, o *extractum saponaceum* o *nefrina* da altri, ebbe il nome di *urea* da Vauquelin e Fourcroy (1799).

L'urea fu scoperta prima nell'urina umana e poi fu trovata nell'urina di tutti gli animali e specialmente nei mammiferi. Non si trova mai in forma di sedimento, ma sempre sciolta, appunto perchè è solubilissima nell'acqua.

La quantità di urea e di composti simili che si formano entro l'organismo può essere considerata come la misura della decomposizione della vita anaerobica del protoplasma; la produzione dell'urea è intimamente legata al lavoro chimico delle cellule, e quindi la sua quantità può variare per condizioni diversissime. Il fanciullo, come prima dimostrò Uhle, emette, a peso eguale, più urea che non l'adulto; nel vecchio invece, ove vi ha diminuzione dell'attività cellulare, la quantità di urea prodotta è minore. Secondo Bretet la produzione dell'urea, dai 6 ai 18 anni, sarebbe la seguente:

				Urea prodotta
a 6 anni	per chg. 1	di peso del corpo	gr.	1,00
a 8	»	»	»	0,90
a 10	»	»	»	0,80
a 12	»	»	»	0,70
a 14	»	»	»	0,60
a 16	»	»	»	0,50
a 18	»	»	»	0,40

Anche Harley osservò che l'urea è in maggiore quantità nell'urina dei fanciulli che non negli adulti, più nell'urina degli uomini che non delle donne:

	Urea in 24 ore	Proporzione relativa a ciascuna libbra (ingl.) del peso del corpo
	gr.	
Fanciullo di 18 mesi . . .	8-12	0,40
Bambina di 18 mesi . . .	6-9	0,35
Uomo di 27 anni	25-35	0,25
Donna di 27 anni.	20-30	0,20

La quantità varia molto coll'alimentazione, e dalle esperienze che Von Franque fece su sè stesso, si ebbero i risultati seguenti:

Regime	Urea in 24 ore	Per ciascuna libbra del peso del corpo
Animale (3 $^1/_2$ libbre di carne)	92	0,53
Misto.	37	0,31
Vegetale.	28	0,15
Non azotato.	16	0,09

P. Bert in esperienze fatte su sè stesso ottenne:

Regime quotidiano				Urea in 24 ore	Urea per 100 gr. di carne ingerita
Pane	Feculenti	Bevande	Carne magra		
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
200	300	750	260	20	7,6
200	300	750	500	27	10,5
200	300	750	0	13	—

Circa 84 % dell'azoto che sfugge pei reni si elimina in forma di urea.

Il rapporto fra l'urea e la quantità delle materie solide è del 50 % circa.

Il rapporto fra l'azoto dell'urea e l'azoto totale, detto *rapporto azotarico* (o coefficiente di ossidazione azotata) è di 84-91 %.

Il rapporto dell'acido urico all'urea è del 2,5 %.

Il rapporto dell'acido fosforico all'urea è 12,5 %.

Quali siano le numerose reazioni chimiche che possono produrre l'urea entro l'organismo, sia per ossidazione o per idratazione degli albuminoidi in un mezzo anaerobico, sia per sintesi da sali ammoniacali o dai cianati, ecc., fu già da noi esposto a pag. 285.

È principalmente nel fegato che si produce l'urea; però si produce in tutte le cellule dell'organismo.

Secondo Bouchard, in 24 ore per chg. 1 del peso del corpo si produce in media 0,20 di urea, proveniente dalla *disassimilazione* dei tessuti. Ma nelle condizioni normali se ne produce in totale 0,32-0,35; il di più proviene dalla decomposizione delle materie alimentari azotate.

Dosamento dell'urea. — Sono molti i metodi proposti per dosare l'urea nell'urina; non tutti sono esatti, e quelli più esatti sono lunghi e non facili da mettersi in pratica.

1) *Metodo Heintz-Ragsky*. — È basato sul fatto che l'urea fatta bollire coll'acido solforico diluito sviluppa CO^2 e fornisce solfato di ammonio:

$$CO(NH^2)^2 + H^2SO^4 + H^2O = (NH^4)^2SO^4 + CO^2.$$

Dosando l'ammoniaca prodottasi, si deduce la quantità di urea.

2) *Metodo Bunsen*. — È fondato sulla trasformazione dell'urea in carbonato di ammonio, quando si scalda l'urina a temperatura elevata, e sulla trasformazione del carbonato di ammonio in carbonato di bario; dal peso del quale si deduce quello dell'urea; cm³ 20 di urea si trattano con cloruro di bario ammoniacale che precipita i solfati e i fosfati; si filtra e il liquido filtrato, contenente un eccesso di cloruro di bario si scalda per 2 ore a 240° in tubi chiusi.

La reazione fra l'urea, l'acqua e il cloruro di bario è la seguente:

$$CO(NH^2)^2 + 2H^2O + BaCl^2 = BaCO^3 + 2NH^4.Cl.$$

Raccolto il carbonato di bario prodotto, si pesa; 1 molecola di $BaCO^3$ corrisponde a 1 mol. di urea. Questo metodo è buono. Anche modificato da Hugounenq (1883) dà buoni risultati. Egli filtra l'urina sul nero animale, diluisce con acqua e scalda in tubi chiusi, a 180°-190° per un'ora. Si dosa il carbonato di ammonio alcalimetricamente (1).

3) *Metodo Liebig*. — È un metodo volumetrico basato sul fatto che l'urea precipita completamente col nitrato mercurico.

Il precipitato voluminoso che si ottiene colla soluzione al 2 % di urea contiene:

$$2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3HgO,$$

nel quale il rapporto fra l'urea e l'ossido di mercurio è come 60 : 432 cioè 10 : 72. Quindi una soluzione di 72 grammi di ossido mercurico nell'acido nitrico diluita a cm³ 1000 corrisponde a gr. 10 di urea, cioè 1 cm³ corrisponde a mgr. 10 di urea (2).

È un metodo che fu perfezionato specialmente da Pflüger e suoi allievi. Richiede molte correzioni relativamente alla concentrazione dell'urina, all'aci-

(1) *Comptes Rendus*, t. XCVII, pag. 48.

(2) Quando si versa nitrato mercurico in una soluzione acquosa di urea si ha un precipitato bianco la cui composizione varia secondo la concentrazione della soluzione di urea e si può rappresentare con:

$$[2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + xHgO]$$

essendo $x = 1. 2. 3.$

Per soluzioni a circa il 2 % ed anche sino al 4 % la composizione del precipitato sarebbe:

$$[2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3HgO]$$

e si formerebbe nel modo seguente:

$$2CO(NH^2)^2 + 4Hg(NO^3)^2 + 3H^2O =$$
$$= [2CO(NH^2)^2.Hg(NO^3)^2.3HgO] + 6HNO^3$$

e l'acido nitrico ridiscioglie una parte del precipitato, per cui bisogna neutralizzare con carbonato di sodio.

Versando una goccia del liquido su una goccia di carbonato sodico si avrà precipitato ranciato per formazione di carbonato basico di mercurio, quando si sarà versato un breve eccesso di nitrato mercurico.

Altri scrivono il precipitato colla formola:

$$[CO(NH^2)^2.HNO^3.2HgO]$$

ma ad ogni modo è sempre 1 mol. di urea che corrisponde a mol. 2 di HgO.

dità, ecc., poi bisogna prima precipitare i fosfati e molte altre sostanze che anch'esse precipitano col nitrato mercurico. È un metodo buono se si mette in pratica con tutte le cure, ma che noi qui non possiamo descrivere: rimandiamo pei minuti particolari al Neubauer e Vogel, *De l'Urine et des sédiments urinaires*, pag. 214 e Salkowsky e Leube, *Die Lehre vom Harn*, pagg. 37-50.

Il metodo di Liebig può essere ora, secondo alcuni, applicato al dosamento dell'azoto totale dell'urina.

4) *Metodo Millon-Boymond.* — Questo metodo è basato sul fatto che trattando una soluzione di urea con nitrato e nitrito mercurico (ossia con acido nitrico-nitroso) l'urea è decomposta in azoto e anidride carbonica che si sviluppano:

$$\underset{60}{CO(NH^2)^2} + HNO^2 + HNO^3 =$$
$$= \underset{44}{CO^2} + \underset{28}{N^2} + NH^4.NO^3 + H^2O.$$

Dal peso del CO^2 (44) e dell' N^2 (28), cioè in totale 72, si può dedurre quello dell'urea (60).

Millon (1) determinava solamente l'anidride carbonica assorbendola in un tubo a potassa pesato e dal peso dell'anidride carbonica calcolava l'urea. Boymond (2) preferisce compiere la reazione in un apparecchietto a diminuzione di peso (di Geissler, ad esempio), che serve anche pel dosamento del CO^2 nei carbonati, e dalla diminuzione del peso dedurre la quantità di CO^2 e N^2 e quindi dell'urea (3).

È un metodo buono. Per uso clinico questo metodo e quello di Hüfner sono i migliori.

Il metodo di Millon-Boymond fu recentemente modificato e semplificato da Riegler (4). Egli misura il volume della miscela di gas azoto e anidride carbonica operando con un apparecchio simile a quello di Lunge. Nella provetta A (fig. 233) si mette 1 cm^3 di urina, poi si chiude con un tappo a due fori che porta un imbuto a chiavetta B contenente il reattivo e un tubo che collega A colla buretta graduata C di circa cm^3 40-50, divisa in $^1/_{10}$ di cm^3, e contenente una soluzione a parti eguali di acqua e di glicerina.

Introdotta l'urina, si mette a livello al punto O il liquido esterno ed interno della buretta e si mette la provetta A in acqua a temperatura dell'ambiente nel bagno R; dopo dieci minuti si lascia cadere un volume determinato di reattivo in A e tosto si chiude il robinetto. Si agita il liquido e si scalda un poco per compiere la reazione, nel tempo stesso che si abbassa il livello del liquido esterno un poco per

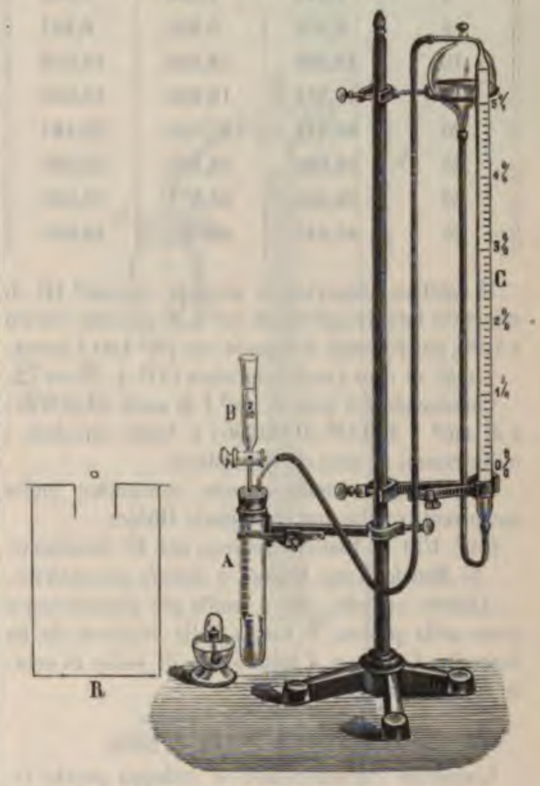


Fig. 233. — Apparecchio di Riegler per dosare l'urea.

diminuire alquanto la pressione. Ciò fatto si lascia raffreddare nel vaso R per 10-15 minuti, si mettono a livello eguale i due liquidi esterno ed interno della buretta e si legge il volume del gas raccolto.

---

(1) Millon Nicola Eugenio, nato nel 1812 in Châlon-sur-Marne, morto nel 1867. Prima farmacista-capo nell'Ospedale militare e professore di Chimica, poi farmacista capo in Algeria. Devesi a Millon un buon metodo di dosamento dell'urea ed osservazioni varie sull'analisi delle sostanze azotate (*Études de Chimie organique*, Lilla 1849); un reattivo per gli albuminoidi (1850); un metodo di preparazione dell'acido jodico e di altri composti di jodo. Studiò i composti ammoniacali del mercurio, le materie albuminoidi del latte, ecc. (V. pag. 427).

(2) *De l'urée*, Paris 1872, e *Annales de Chim. et de Pharm.*, 1873 (4), t. XXIX, pag. 351.

(3) Il reattivo si prepara con:

Mercurio	p. 125
Acido nitrico 1,40	» 170

Compiuta la reazione a freddo si diluisce con un egual volume d'acqua.

Queste sono le proporzioni indicate da Boymond. Millon nei suoi *Études de Chimie org. appl. à la Physiologie*, Lilla 1849, pag. 63, dice di impiegare equivalenti eguali di mercurio (gr. 125) e di acido nitrico a 4 equiv. e mezzo di acqua (gr. 118,3); l'acido detto a $4^1/_2$ equivalenti di acqua corrisponde a 1,42 di densità. Il reattivo di Millon consta di una miscela di nitrato e nitrito di mercurio con acido nitroso.

(4) *Zeit. für anal. Chem.*, XXXIII, *Chem. Centralbl.*, 1897, I, pag. 559 e *Pharm. Centralh.*, 1897, pag. 579.

All'apparecchio è unita una Tabella che dà la quantità di urea in p. 1000 di urina per ogni centimetro cubo di gas misurato.

Riproduciamo una parte di questa Tabella:

Centimetri cubi di gas	A 10°	A 15°	A 20°
1	1,316	1,286	1,256
5	6,578	6,430	6,281
10	13,156	12,859	12,562
15	19,734	19,289	18,843
20	26,312	25,718	25,124
25	32,890	32,148	31,405
30	39,468	38,577	37,686
35	46,046	45,007	43,967

Il reattivo adoperato si prepara con cm³ 10 di mercurio fatti sciogliere in cm³ 130 di acido nitrico a 1,40, poi diluendo il liquido con cm³ 140 d'acqua.

1 mol. di urea (= 60) fornisce $CO^2 + N^2 = 72$.

Conoscendosi il peso di cm³ 1 di azoto (0,00125) e di cm³ 1 di CO^2 (0,00196) è facile calcolare i milligrammi di urea corrispondenti.

Con questo metodo occorre consumare molto meno reattivo che non col metodo Hüfner.

Cm³ 100 di reattivo servono per 40 dosamenti.

5) *Metodo Knop-Hüfner o metodo gazometrico.* — Questo metodo, che è quello più generalmente usato nella pratica, è basato sulla reazione che ha luogo fra l'urea e l'ipobromito di sodio in soluzione alcalina:

$$CO(NH^2)^2 + 3NaBrO =$$
$$= CO^2 + N^2 + 3NaBr + 2H^2O.$$

L'anidride carbonica non si sviluppa perchè rimane fissata allo stato di carbonato di sodio dall'eccesso di soda che contiene il reattivo; si sviluppa solamente l'azoto: N^2, che si deve raccogliere in campanella graduata, e misurarne il volume.

Misurato il volume del gas azoto si calcola la quantità di urea corrispondente.

Dall'equazione precedente risulta che N^2 corrispondono a $CO(NH^2)^2$, dunque grammi 28 d'azoto corrispondono a gr. 60 di urea. Ossia gr. 1 di urea corrisponde a circa cm³ 370 di azoto.

Però le esperienze di Hüfner hanno dimostrato che in realtà 1 gr. di urea fornisce, in media, solamente 354,3 di azoto.

Vi sono altre sostanze nell'urina, che possono sviluppare dell'azoto coll'ipobromito sodico, quali la creatina, la creatinina e l'acido urico, ma è lieve l'influenza di queste sostanze; prima, perchè sono in piccolissima quantità, poi perchè la reazione tra l'ipobromito e l'urea avviene rapidamente mentre coll'ipobromito e le altre sostanze ha luogo lentamente.

Però pel dosamento esatto dell'urea coll'ipobromito sodico è bene precipitare l'acido urico e la creatinina coll'acetato di piombo ed il cloruro di zinco. Secondo Malerba accade lo stesso colla allantoina, la quale di frequente si trova nelle urine: per l'azione dell'ipobromito metà del suo azoto si sviluppa allo stato di gas.

Per trovare il volume dell'azoto secco a 0° e sotto la pressione di mm. 760 serve la formola seguente:

$$V^0_{760} = \frac{V^t(P-m-h)}{760(1+0,00366t)},$$

nella quale V^t è il volume misurato, P la pressione barometrica osservata, m il numero di millimetri da sottrarsi dalla pressione atmosferica per la riduzione della colonna di mercurio del barometro da $t°$ a 0°; h la tensione del vapor d'acqua alla temperatura osservata t.

Corretto il volume del gas se ne trova il peso moltiplicando V^0_{760} per il peso di cm³ 1 di azoto secco, a 0° e a 760, cioè 0,0012505 (1).

La soluzione alcalina di ipobromito sodico che serve per questo metodo di dosamento dell'urea si prepara secondo Knop-Hüfner sciogliendo gr. 100 di idrato sodico in cm³ 250 di acqua, ed alla soluzione raffreddata aggiungendo cm³ 25 di bromo; cm³ 50 di questa soluzione diluiti con cm³ 200 di acqua bastano per sviluppare cm³ 130-150 d'azoto da una soluzione di cloruro di ammonio.

Oppure si prepara il reattivo mescolando gr. 30 di soluzione di soda caustica a 1,33 con gr. 5 di bromo e cm³ 125 di acqua.

Secondo Jungfleisch la formola seguente dà un reattivo che conviene in tutti i casi: si mescolano cm³ 170 di acqua con cm³ 60 di soluzione di soda a 1,33, e quando è fredda si aggiungono cm³ 7 di bromo.

Il liquido giallo che si ottiene è una miscela di ipobromito, bromuro e bromato di sodio. Si altera spontaneamente sia sviluppando ossigeno, sia trasformandosi sempre più in bromuro e bromato. È bene prepararlo poco per volta e usarlo recentemente preparato.

Questo metodo di Knop-Hüfner fu alquanto modificato specialmente nella forma dell'apparecchio

(1) Il peso di cm³ 1 di azoto ottenuto dall'urea, che è azoto chimico e non azoto atmosferico, pesa 0,0012505 (o, secondo alcuni, 0,0012511), mentre il peso di cm³ 1 di azoto atmosferico (contenente argon) è 0,0012572. Tutte le tabelle in cui è calcolato il peso di un centimetro cubo di azoto a varie temperature e pressioni sono un poco errate dopo la scoperta dell'argon.

le modificazioni fatte sono qualche volta senza importanza.

L'*ureometro di Hüfner* è uno dei più adoperati. Consta di un vaso B (fig. 234) di forma ovoide, della capacità di cm³ 100, terminato al basso da un buon robinetto, sotto il quale sta un piccolo vaso A della capacità di cm³ 5-8. L'estremità superiore di B è congiunta mediante tappo con una vaschetta, nella quale sta un tubo graduato D della capacità di circa cm³ 30.

Si opera come segue: con un imbuto a tubo lungo si riempie il vaso A, compreso il foro del robinetto,

Fig. 234. — Ureometro di Hüfner.

con la soluzione d'urea; cm³ 2-3 di urina bastano. È bene adoperare urina diluita: ad esempio, cm³ 10 si diluiscono con cm³ 30 di acqua, poi se ne prendono cm³ 4-8. Poi si chiude il robinetto, e nel vaso B si versa una miscela a parti eguali dell'ipobromito e di acqua. Nella vaschetta C si versa, per cm. 2 di altezza, una soluzione satura di cloruro sodico o meglio della soluzione bromata. Quando è tolta ogni bollicina d'aria si mette il tubo graduato in posto, dopo averlo riempito d'acqua. Allora si apre il robinetto, i due liquidi vengono in contatto e incomincia subito a svilupparsi l'azoto, che si raccoglie nel tubo graduato. Dopo un quarto d'ora circa non si sviluppa più azoto. Si chiude il tubo graduato con un dito e si trasporta in un bagno idropneumatico e colle solite avvertenze si misura il volume dell'azoto.

L'*ureometro di Lunge* è secondo noi migliore e più pratico e dà risultati più esatti che non l'ureometro di Hüfner. La figura 235 rappresenta l'ureometro di Lunge: *c* è una buretta graduata che ha una chiavetta *b* ad una sola apertura, ma che può far comunicare *c* con *a* e col vaso *e*. Il vaso *e* contiene un bicchierino *f* della capacità di cm³ 25. Il tubo *d* si congiunge con *c* mediante un tubo di gomma di grosso spessore. La buretta *c* ha una capacità di cm³ 30. Mediante un sostegno si può

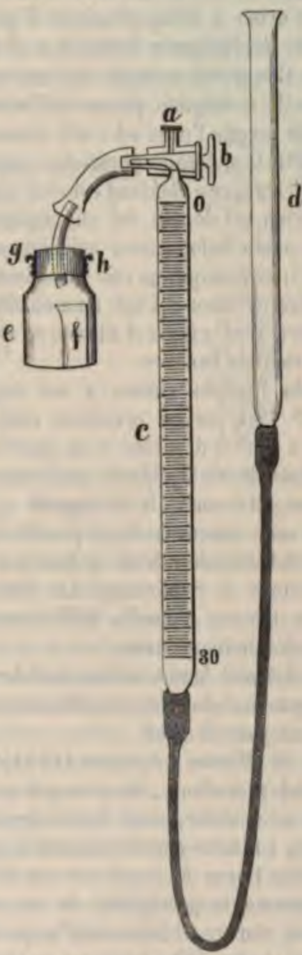


Fig. 235. — Ureometro di Lunge.

alzare od abbassare *d*. La buretta e il tubo *d* contengono del mercurio. Entro il tubo *e* si mette la urina e nel vaso *f* il reattivo (ipobromito sodico); si fa salire il mercurio sino al segno 0° poi si chiude il vaso *e* col tappo *gh* e si ristabilisce il livello del mercurio a 0° girando la chiavetta verso *a* e poi chiudendo di nuovo. Agitato ed inclinato il vaso *e* in modo che il liquido in *f* reagisca coll'urina, dopo 10 minuti, essendo la temperatura eguale, si ristabilisce il livello del mercurio nei due tubi e si legge il volume dell'azoto. Corretto il volume dell'azoto si calcola la quantità di urea corrispondente.

Questo metodo è molto comodo e noi crediamo sarebbe utile usarlo anche nelle cliniche. Dà risul-

tati esatti quanto li può fornire il metodo coll'ipobromito sodico ed in pochi minuti si fa un dosamento d'urea. Richiede inoltre piccola quantità di reattivo.

Sul dosamento dell'urea coll'ipobromito sodico si veggano anche alcune osservazioni di Hamburger e Eijkmann. Eijkmann ha osservato che si hanno risultati alquanto diversi secondo la diversa concentrazione dell'urina e della soluzione d'ipobromito.

6) *Metodi di Pflüger e Bohland, e di Mörner e Sjöquist.* — Con questi metodi, che sono più esatti dei precedenti, si tolgono prima dall'urina le sostanze azotate eccetto l'urea ed i sali ammoniacali e nel liquido filtrato si dosano questi due componenti.

Il *metodo di Pflüger e Bohland* consiste nel trattare cm³ 40 di urina col doppio del suo volume di una soluzione di acido fosfotunstico acidulato con acido cloridrico (1); si precipitano così le sostanze azotate dell'urina eccetto l'urea e i sali ammoniacali. Dopo 24 ore si filtra e si saggia il filtrato se non precipita più col reattivo tunstico.

Del liquido limpido ridotto a un determinato volume (cm³ 120) se ne prendono cm³ 15 corrispondenti a cm³ 5 di urina e in questo si dosa l'azoto col metodo di Kjeldahl; si fa un secondo dosamento su altri cm³ 15 di liquido e dei due risultati, se sono concordanti, si prende la media. In cm³ 20 del liquido filtrato si dosa poi l'ammoniaca col metodo di Schloesing. La differenza tra l'azoto totale trovato e quello dell'ammoniaca dà l'azoto corrispondente all'urea.

Mörner e Sjöquist hanno notato qualche causa di errore in questo metodo; insieme alle materie estrattive rimane un poco di urea.

Il *metodo di Mörner e Sjöquist* (1891) è anche più esatto del precedente, ma non può servire che per ricerche scientifiche, come il precedente. Il metodo è fondato sul fatto che le sostanze azotate dell'urina, eccetto l'urea ed i sali ammoniacali, sono quasi completamente precipitate da una soluzione concentrata di cloruro di bario nell'acqua di barite e che aiutando la precipitazione con una miscela di alcool e di etere non rimangono in soluzione che l'urea insieme a poca ammoniaca e poca barite; dalla soluzione alcoolica filtrata si toglie l'ammoniaca a blando calore colla magnesia o colla barite, poi in fine si dosa l'urea col metodo Kjeldahl.

In un piccolo matraccio si mettono cm³ 5 di urina, cm³ 5 di soluzione satura di cloruro di bario contenente idrato baritico (2), poi cm³ 150 di una miscela fatta con p. 2 di alcol e p. 1 di etere. Chiuso il matraccio, si agita e si lascia a sè 24 ore. Tutte le sostanze azotate dell'urina sono così precipitate eccetto l'urea ed i sali ammoniacali. Si raccoglie il precipitato su filtro e si lava con cm³ 100 della miscela alcolico-eterea, a piccole porzioni per volta. Il liquido filtrato, a cui si aggiunge mezzo grammo di magnesia, si evapora entro cassula a 50°-60° in b. m. sino al volume di cm³ 40. Così è scacciata anche l'ammoniaca dei sali ammoniacali. Nel liquido concentrato si dosa l'urea col metodo Kjeldahl, cioè si mette in un matraccio, si acidula con acido solforico, si evapora a b. m. sino a poco più di cm³ 10, poi al residuo così ottenuto, che non contiene più che l'urea o il solfato di ammonio proveniente dalla sua decomposizione, si aggiunge dell'acido solforico concentrato e un poco di ossido di rame, si scalda e si dosa l'ammoniaca. Dalla quantità d'ammoniaca si deduce la quantità di urea in cm³ 5 di urina e moltiplicando per 200 si ha poi la quantità di urea in p. 1000 di urina.

Si possono impiegare anche solamente cm³ 2,5 di urina e i reattivi in proporzione.

L'aggiunta dell'ossido di rame è quasi inutile perchè l'urea è già completamente trasformata in solfato di ammonio per ebollizione con acido solforico, basta quindi distillare l'ammoniaca colla soda o colla magnesia. Si rammenti che $2NH^3 = 34$ corrispondono a 60 di urea. Quindi basta moltiplicare per 1,76 la quantità di ammoniaca avuta per avere la percentuale dell'urea.

Ammoniaca e sali ammoniacali. — In media si elimina per l'urina 0,05 sino 0,075 % di ammoniaca. Per dosare quest'ammoniaca che si trova nella forma di sale ammoniacale si mettono cm³ 10-20 di urina fresca in un piccolo cristallizzatore che si pone sotto un vaso contenente cm³ 10 di acido cloridrico normale oppure di acido solforico normale, e il tutto si può coprire con campana di vetro. All'urina si aggiungono cm³ 10 di latte di calce (Schloesing). Dopo 48 ore tutta la ammoniaca è assorbita dall'acido cloridrico. Il latte di calce in queste condizioni non altera gli altri componenti dell'urina. Meglio sarà invece un latte di magnesia.

Con soluzione normale di soda si dosa l'acido solforico o cloridrico rimasto libero; la differenza indica l'acido neutralizzato dall'ammoniaca. È noto che 0,017 corrispondono a 0,0353 di HCl, oppure a 0,049 di H^2SO^4.

Il semplice apparecchio rappresentato dalla figura 236 serve bene e non ha bisogno di spiegazione.

Secondo Tidy e Woordman (3) si può dosare

---

(1) Una soluzione al 10 % di acido fosfotunstico cui si aggiunge $^1/_{10}$ del suo volume di acido cloridrico a 1,124.

(2) Si prepara questa soluzione con gr. 50 di idrato di bario e gr. 250 di cloruro di bario in acqua sino a cm³ 1000.

(3) *Bull. Soc. Chim.* (2), t. XIX, pag. 173.

l'ammoniaca col reattivo di Nessler direttamente nell'urina. Si diluisce l'urina con un determinato volume di acqua sino a che il liquido sia quasi incoloro. Versando in questo liquido un poco di reattivo di Nessler si ha colorazione gialla. Si fa lo stesso saggio con una soluzione titolata e diluita di cloruro ammonico (come per il saggio di Miller delle **Acque potabili**) e si aggiunge dell'acqua distillata sino a che il colore giallo sia egualmente intenso che quello dato dall'urina. I due liquidi contengono allora la stessa quantità di ammoniaca per lo stesso volume; si conosce quella che esiste nella soluzione titolata e quindi quella che esiste nello stesso volume di urina.

Fig. 236. — Apparecchio pel dosaggio dell'ammoniaca.

Acido urico: $C^5H^4N^4O^3$. — Nello stato normale si eliminano, in 24 ore, con una alimentazione mista, circa gr. 0,6 di acido urico. Dopo l'urea è questo il composto azotato dell'urina più importante. Con alimentazione esclusivamente carnea può arrivare a gr. 1, in 24 ore. La quantità d'azoto eliminato sotto forma d'acido urico è circa 1,4 % dell'azoto totale dell'urina. Coll'esercizio muscolare moderato diminuisce nell'urina la quantità dell'acido urico e con un lavoro esagerato si aumenta la quantità dell'acido urico. Notevole è l'influenza dell'alimentazione sulla quantità dell'acido urico eliminato.

Acido urico in 24 ore:

		Lehmann	Harley
Alimentazione animale .	. gr.	1,48	1,25
» mista . .	»	1,18	0,75
» vegetale . .	»	1,02	0,50
» non azotata .	»	0,73	0,34

In altre esperienze si ebbero risultati analoghi:

Acido urico eliminato in 24 ore.

Alimentazione animale	Alimentazione vegetale	
gr. 1,398	gr. 0,25	Bunge (1890)
» 0,88	» 0,65	Ranke (1858)
» 2,11	» 0,24 (inaniz.)	Id.
» 1,24	» 0,88	Schulze (1889).

Il rapporto fra la quantità di acido urico e la quantità di urea eliminati nelle 24 ore è di circa 1 : 45, altri dànno 1 : 40. Herringham e Darvies trovarono $^1/_{32}$ col regime misto e $^1/_{38}$ con regime vegetale. Altri dànno il rapporto urico 1 : 50 per alimentazione mista e 1 : 25 per alimentazione prevalentemente carnea. Questo così detto rapporto urico varia anche coll'età.

Bunge ha analizzato completamente l'urina di un uomo giovane alimentato prima esclusivamente con pane poi con carne sola, ed ebbe:

		Pane	Carne
Volume dell'urina	cm³	1920	1672
Urea	. gr.	20,6	67,2
Acido urico . .	»	0,253	1,398
Creatinina . . .	»	0,961	2,163
K^2O.	»	1,314	3,308
Na^2O	»	3,923	3,991
CaO.	»	0,339	0,328
MgO	»	0,139	0,294
Cl	»	4,996	3,817
SO^3.	»	1,265	4,674
P^4O^5	»	1,658	3,437

Nel primo caso il rapporto urico è $^1/_{82}$ e nel secondo $^1/_{48}$. Secondo Salkowsky, e giustamente, il rapporto urico non può avere un serio valore per la clinica; sono troppe le condizioni che fanno variare l'acido urico e l'urea.

La quantità di acido urico aumenta insieme alla urea in tutte le malattie febbrili; ciò è dovuto a un maggiore consumo dei tessuti, l'ammalato si nutre dei propri tessuti ed è come se fosse soggetto ad una alimentazione carnea. Ma in alcuni casi, come nella pneumonite, l'aumento dell'acido urico è proporzionalmente più grande che quello dell'urea. Nella leucemia il rapporto fra l'acido urico e l'urea può essere sino $^1/_{12}$, cioè può eliminarsi sino a gr. 5 di acido urico in 24 ore. Nella gotta la quantità di acido urico è aumentata, ma l'eliminazione è sempre normale.

Per dosare l'acido urico si sono proposti molti metodi, più o meno tutti difettosi.

Metodo ponderale o metodo di Heintz. — Consiste nel precipitare l'acido urico dall'urina mediante l'acido cloridrico e pesare l'acido urico che si sarà precipitato dopo 24 ore. Si trattano cm³ 300 di urina filtrata con cm³ 10 di acido cloridrico a 1,12, si mescola e si lascia in luogo fresco per 24 ore. L'acido urico si deposita in polvere cristallina, quasi sempre molto colorata. Si raccoglie il precipitato su piccolo filtro, disseccato a 100° e tarato, poi si lava con poca acqua per volta sino a che l'acqua di lavaggio non sia più acida, si dosa a 100° e si pesa. Secondo alcuni è bene lavare in ultimo l'acido urico con un poco d'alcol che toglie in parte la materia colorante e quel poco di acido ippurico che potrebbe essersi deposto.

Il peso dell'acido urico così avuto non è esatto ed occorre una correzione. Secondo Voit, Zabelin e Schwaner cm^3 100 del liquido urinoso filtrato tengono in soluzione ancora circa gr. 0,0048 di acido urico per cui bisogna al peso dell'acido urico ottenuto aggiungere 0,0048 per ogni cm^3 100 di liquido urinoso acido filtrato e dell'acqua di lavaggio.

Il piccolo filtrino può essere pesato in un piccolo vaso di Erlenmeyer, chiuso con tappo a smeriglio, oppure in un piccolo imbuto come è rappresentato dalla figura 237. Questo metodo, se non è proprio esattissimo, è sufficiente nel maggior numero dei casi.

Fig. 237. — Imbuto a tappo smerigliato.

Occorrono però due avvertenze riguardo l'urina contenente depositi di urati e contenente dell'albumina.

Se l'urina contiene depositi di urati o di acido urico bisogna prima di misurare i cm^3 300 scaldarla sino a ridissoluzione degli urati oppure aggiungere qualche goccia di potassa; ma essendochè i fosfati si precipiterebbero, così dopo bisogna aggiungere qualche goccia di acido acetico.

Se poi l'urina è albuminosa l'albumina sarebbe coagulata dall'acido cloridrico. Si misurano cm^3 350 dell'urina da esaminare, si aggiungono goccie 2-3 di acido acetico, si fa bollire e si filtra dopo che il deposito albuminoso si è ben separato. Dal filtrato si prelevano i cm^3 300 che debbono essere analizzati.

Si sono proposti altri metodi come più esatti di questo: tali sono i metodi Salkowsky e Ludwig, di Haycraft, di Hopkins, di Riegler.

Metodo di Salkowsky-Ludwig. — Il metodo di Salkowsky-Ludwig è più esatto, ma più complicato del precedente. È basato su ciò, che l'acido urico con soluzione di nitrato d'argento ammoniacale in presenza della mistura magnesiaca precipita e che questo precipitato, trattato con solfuro di potassio, si scompone dando urato alcalino e quindi dal filtrato si può di nuovo precipitare l'acido urico con l'acido cloridrico, facendo poi la correzione come col metodo di Heintz.

Le soluzioni occorrenti sono tre: 1° *soluzione ammoniacale di nitrato d'argento* preparata sciogliendo 26 gr. di nitrato d'argento in acqua, aggiungendo ammoniaca sino a ridisciogliere il precipitato e diluendo fino a cm^3 1000; 2° la *miscela magnesiaca* che si prepara sciogliendo gr. 100 di cloruro di magnesio cristallizzato in cm^3 200 di acqua, aggiungendo ammoniaca fino a che il liquido ne abbia odore intenso, poi cloruro di ammonio sino a che il liquido sia completamente liquido e diluendo fino a cm^3 1000; 3° *soluzione di solfuro di potassio* che si prepara sciogliendo gr. 15 di KOH, pura, priva di nitrati e di nitriti, sino a cm^3 1000, saturando metà della soluzione con acido solfidrico e poi mescolandola coll'altra metà.

Per eseguire questa determinazione si mescolano cm^3 20 della soluzione argentica con cm^3 20 della soluzione magnesiaca e il precipitato di cloruro di argento che si ottiene si deve sciogliere per aggiunta di ammoniaca e se il liquido non è completamente liquido per qualche fiocco di idrato di magnesio si aggiunge un poco della soluzione di cloruro di ammonio.

Questa soluzione limpida si aggiunge a cm^3 200 di urina priva o privata di sostanze albuminoidi, si lascia deporre bene il precipitato, poi si raccoglie su un filtro, aspirando, e si lava due o tre volte con acqua a cui fu aggiunta un poco di ammoniaca (1). Di poi con tutta cura si fa andare il precipitato mediante bastoncino di vetro e un getto d'acqua nel becherglas già adoperato per la precipitazione, procurando di non intaccare il filtro. Si scaldano cm^3 20 della soluzione di solfuro di potassio, mescolati con cm^3 20 d'acqua fino all'ebullizione, si filtra questa soluzione pel filtro già usato e si raccoglie nel *becherglas* che contiene il precipitato argentico, si lava con acqua bollente, e si riscalda a bagno maria per qualche tempo il *becherglas* agitando il contenuto.

Quando il precipitato ha una tinta uniformemente nera, si filtra attraverso al filtro già usato, si lava bene il precipitato di solfuro d'argento con acqua bollente. Il filtrato si acidula con acido cloridrico (cm^3 10 a 1,12) e si evapora fino a circa cm^3 10-15, poi si aggiungono ancora alcune goccie d'acido cloridrico e si lascia a sè per 24 ore. L'acido urico cristallizzato viene raccolto su un piccolo filtro tarato, avvertendo di adoperare il liquido filtrato per lavare il becher finchè tutto l'acido urico sia raccolto sul filtrino, poi si lava colla più piccola quantità possibile d'acqua sino a togliere totalmente il cloruro di potassio. Essendochè l'acido urico può contenere qualche po' di solfo mescolato, proveniente dal solfuro alcalino, è bene lavarlo con alcol, poi con etere e finalmente con solfuro di carbonio puro.

Dopo tolto il solfuro di carbonio con un poco di etere, si dissecca l'acido urico a 100° fino a peso costante. Al peso ottenuto bisogna aggiungere

(1) Il liquido filtrato serve a lavare il vaso in cui fu fatta la reazione e a togliere le ultime traccie del precipitato.

gr. 00048 per ogni cm³ 10 del liquido acquoso filtrato + l'acqua di lavaggio e ciò per la correzione più sopra accennata.

L'acido cloridrico filtrato contiene in soluzione le basi xantiniche. Delle quali, secondo Malfatti, si può determinare la quantità sovrasaturando il liquido acido con magnesia per scacciare l'ammoniaca e nel residuo dosando l'azoto col metodo di Kjeldahl.

Se l'acido urico è molto colorato o contiene traccia di solfuro di argento, lo si ridiscioglie in acqua con un poco di soda o potassa, si filtra, si riprecipita con acido cloridrico, si evapora a piccolo volume e si lascia cristallizzare l'acido urico che si raccoglie come fu detto.

Il *metodo di Haycraft* che è una buona modificazione di quello di Salkowsky e Ludwig consiste nel precipitare l'acido urico col nitrato d'argento ammoniacale in presenza di una miscela ammonico-magnesiaca; il precipitato contiene 1 atomo d'argento per 1 molecola di acido urico. Si raccoglie il precipitato, si scioglie in acido nitrico e vi si dosa l'argento col metodo Volhard, mediante il solfocianato di ammonio.

Per fare questa determinazione col metodo Haycraft occorre:

1) Soluzione centinormale di solfocianato di ammonio. A questo scopo si sciolgono 8 gr. di solfocianato in 1 litro d'acqua, si titola con una soluzione decimonormale di nitrato d'argento e si diluisce con acqua; 1 cm³ corrisponde a gr. 0,00168 d'acido urico;

2) Una soluzione satura di allume di ferro;

3) Acido nitrico puro al 20-30 %;

4) Ammoniaca concentrata;

5) Soluzione di nitrato d'argento ammoniacale. Si sciolgono gr. 5 di nitrato d'argento purissimo in cm³ 100 di acqua e si aggiunge dell'ammoniaca sino a che il liquido sia ridiventato limpido.

Si opera il dosamento dell'acido urico come segue: si trattano cm³ 50 di urina con cm³ 2-3 di soluzione concentrata di ammoniaca per precipitare il fosfato ammonico-magnesico. Aggiungendo quindi al liquido filtrato cm³ 1-2 di soluzione di nitrato d'argento ammoniacale si precipita tutto l'acido urico allo stato di urato d'argento, che si deve lavare completamente sino a che il filtrato non dà più reazione d'argento col cloruro di sodio, poi si scioglie in pochi cm³ di acido nitrico. In questa soluzione si dosa l'argento col metodo di Vohlard, cioè s'aggiungono alcune goccie della soluzione d'allume di ferro e poi con buretta graduata si versa il solfocianato di ammonio sino a che si abbia una colorazione rossa persistente. Per conoscere la quantità d'acido urico basta moltiplicare per 0,00168 il numero di centimetri cubi di solfocianato impiegato, essendo 168 il peso molecolare dell'acido urico: $C^5H^4N^4O^3$ corrispondente a mol. 1 di nitrato d'argento.

Il *metodo di Hopkins* consiste nel precipitare tutto l'acido urico allo stato di urato di ammonio saturando l'urina con cloruro ammonico. Si aggiunge per ogni cm³ 100 di urina gr. 30 di cloruro di ammonio. Si agita e si raccoglie il precipitato su un filtro, che si lava con soluzione satura di cloruro di ammonio. Il precipitato sciolto in acqua bollente si decompone a caldo con acido cloridrico, si lascia depositare l'acido urico, poi si raccoglie, si lava, si asciuga e si pesa. Al peso dell'acido urico si aggiunge 0,0045 per ogni cm³ 100 del liquido filtrato. Questo metodo affermasi che dà buoni risultati come quello di Salkowsky-Ludwig; altri dicono che dà risultati non molto esatti.

Metodo di Riegler (1). Il principio del metodo è fondato sul fatto che l'acido urico per ossidazione con acido nitrico diluito sviluppa un volume costante di gas dal cui volume si deduce la quantità di acido urico.

Si adopera l'apparecchio dello stesso autore che serve pel dosamento dell'urea (V. fig. 233, pag. 421). Si riempie il tubo graduato C con acqua molto acidulata di acido cloridrico e si stabilisce il livello a 0°. Si introduce l'acido urico, precipitato dall'urina, nella provetta A insieme a cm³ 10 di acqua, si chiude bene col tappo dopo tolto il rubinetto di vetro e si mette la provetta nel vaso R contenente circa litri 2 di acqua a temperatura dell'ambiente; questo vaso R ha un coperchio con una apertura per la quale passa A. Dopo alcuni minuti si riduce il livello in C esattamente allo 0°, si rimette il rubinetto in posto, si chiude, si toglie la provetta A dal bagno e si mette dell'acido nitrico a 1,4 nell'imbuto B sino al segno superiore; si apre con precauzione il rubinetto e si lascia cadere l'acido sino al segno inferiore poi si chiude, si fissa la provetta A ad un sostegno e si scalda sino all'ebollizione per 10-15 minuti secondi, agitando energicamente la provetta, poi la si pone nel vaso R e si fa discendere la bolla del tubo graduato sino a che sia allo stesso livello, si lascia a sè il tutto per mezz'ora e si nota il volume del gas, la temperatura e la pressione; 1 gr. di acido urico fornisce in media cm³ 215 di gas a 0° e 760 mm. Sarà facile dunque dal volume del gas ottenuto calcolare la quantità x di acido urico:

$$\underset{\text{Volume}}{215} : \underset{\text{Ac. urico}}{1} = V^{o}_{760} : x.$$

$$x = \frac{V^{o}_{760}}{215}.$$

Si precipita l'acido urico in cm³ 100 di urina mescolata con cm³ 5 di acido cloridrico concentrato

(1) *Buletinul Soc. de Sciinte*, di Bucarest, 1897, t. VI, pag. 227.

e dopo 24 ore si raccoglie su un piccolo filtro, si toglie via la parte del filtro, dopo asciutto fra carta, che non contiene precipitato e si mette il resto nella provetta A con cm^3 10 di acqua come fu detto.

Al valore trovato bisogna aggiungere 0,0048 come correzione per la solubilità dell'acido urico nell'urina.

Oppure si può precipitare allo stato di urato ammonico col metodo Hopkins, operare come fu detto, ed al valore trovato aggiungere come correzione per la solubilità 0,0025.

Dosamento dell'azoto totale. — In 24 ore si eliminano gr. 14-16 di azoto per le vie urinarie.

Per dosare l'azoto totale possono servire i processi che in generale servono pel dosamento dell'azoto nelle sostanze organiche, ma applicandoli con criterio. Una volta si evaporava senz'altro a b. m. e poi si disseccava il residuo alla stufa e sul residuo si dosava l'azoto o col metodo di Will e Warrentrapp (colla calce sodata) o col metodo di Dumas. Operando in questo modo si incorre in gravi errori. Millon fu il primo a riconoscere, con numerose esperienze, che se si dosa l'azoto nel residuo dell'evaporazione si commette un errore grave perchè durante l'evaporazione si perde molta ammoniaca proveniente da scomposizione dell'urea e di altre sostanze. Egli, ad esempio, da una urina che conteneva 16,3 ‰ di azoto dopo evaporazione a sciroppo non ne ottenne più che 14,6 ‰. Dimostrò così affette da errori gravi molte esperienze di Boussingault, Payen, ecc. Egli dosava l'azoto col metodo di Dumas direttamente sull'urina.

In seguito si propose (Pflüger e Bohland, Voit, Parkes e Wollowicz) di dosare l'azoto totale col nitrato mercurico il quale oltre l'urea precipita anche la creatinina, ecc., ma non si trovò esatto (Schenk).

Voit e Seegen proposero di distillare direttamente l'urina con calce sodata e dosare l'ammoniaca nel distillato; è questo il metodo migliore adoperato sino ad ora e che trovasi descritto in tutti i trattati (1).

Si era anche proposto di evaporare l'urina con del gesso e dell'acido ossalico per fissare l'ammoniaca e poi dosare l'azoto nel residuo col metodo di Will e Warrentrapp (Washburne, 1876).

Gautier trova assai buono il metodo di Dumas operando nel modo seguente: cm^3 5 di urina si trattano con cm^3 1 di soluzione di acido ossalico al 10 %, poi si versano su grammi 10 di ossido di rame stato prima fortemente calcinato; la miscela deve essere completamente disseccata nel vuoto secco, per 24 ore. Un tubo di vetro di Boemia lungo 1 metro è chiuso al fondo e strozzato a circa cm. 10; la parte estrema si riempie con clorato stato prima fuso, poi vi si mette un tappo di amianto; dopo questo in avanti per cm. 15 si mette del carbonato di manganese secco, cm. 15-20 di ossido di rame, poi la miscela contenente l'urina, secca, poi 30-35 cm. di ossido di rame puro e infine cm. 20 di rame *ridotto*, in polvere. Si procede quindi al dosamento dell'azoto come d'ordinario. Si riempie prima il tubo a combustione col gas carbonico scaldando il carbonato di manganese, poi a poco a poco si scalda il tubo al rosso procedendo d'avanti in dietro e si raccoglie il gas sulla potassa. Alla fine si scalda moderatamente il clorato e si termina la combustione in una corrente di ossigeno; l'eccesso del quale è fissato dal rame metallico.

Noi crediamo che si possa semplificare assai questo procedimento, e con vantaggio: evitando l'uso del clorato, aumentando la quantità di ossido di rame che si deve mescolare nel tubo stesso coll'ossido di rame del residuo secco contenente l'urina, ed usando l'azotometro Schiff.

Ora invece si dà la preferenza al metodo di Kjeldahl il quale può essere applicato direttamente all'urina e in generale ai liquidi e tessuti animali, dà buoni risultati.

A questo scopo si mettono in un palloncino a lungo collo cm^3 5 di urina con cm^3 15-20 di un miscuglio di volumi 2 di acido solforico inglese e 1 volume di acido solforico fumante, poi si aggiunge una piccola quantità di ossido di rame. Si scalda, facendo bollire moderatamente, sino a che il liquido sia incoloro o quasi e che con un cristallino di permanganato potassico si colori in violetto permanente. Si sa che in queste condizioni l'azoto dell'urea e di tutti gli altri composti azotati rimane trasformato in solfato ammonico. Si lascia raffreddare, si diluisce con acqua, si tratta con un eccesso di soda, raffreddando bene, poi si distilla e nel distillato, raccolto in una soluzione di acido cloridrico o di acido solforico titolato, si dosa l'ammoniaca trasformandola in cloroplatinato, o con un saggio alcalimetrico. Dal peso dell'ammoniaca si calcola la quantità di azoto.

Per evitare le perdite sarà bene versare la soda mediante un imbuto a chiavetta portato dal tappo che chiude il pallone.

Se si fa la distillazione in uno dei soliti vasi di Erlenmeyer allora è bene aggiungere oltre alla soda un poco di zinco per evitare i sopprassalti della soluzione; se invece si adopera l'apparecchio descritto pel dosamento dell'ammoniaca in generale o nelle acque potabili (V. **Nozioni di Analisi chimica**, figura 121, pag. 160) allora non è necessario lo zinco.

(1) Neubauer e Vogel, *De l'Urine et des sédiments urinaires*, pag. 302.

Acido ippurico. — Liebig(1) trovò il primo l'acido ippurico nell'urina umana normale. In generale si trova tanto nell'urina degli omnivori come in quelli degli erbivori. Secondo la natura del regime si hanno le quantità seguenti di acido ippurico (Weissmann):

		Acido ippurico nell'urina umana di 24 ore
Regime misto	gr.	2,17
» animale	»	0,76
» di pane e acqua	»	0,65

Secondo altri autori la quantità di acido ippurico nell'urina umana è minore.

L'ingestione di balsami, di acido benzoico, di acido cinnamico o di altri corpi trasformabili in acido benzoico aumenta la quantità di acido ippurico nell'urina. Negli erbivori, la paglia, la crusca, il fieno, aumentano l'acido ippurico; gli alimenti feculenti invece, il pane, i cereali, le materie albuminoidi ed i grassi, diminuiscono la quantità di acido ippurico. L'esercizio aumenta negli erbivori l'acido ippurico e diminuisce la quantità di urea.

Secondo Lehmann l'acidità esagerata dell'urina dei febbricitanti sarebbe dovuta ad acido ippurico.

Per estrarre e dosare l'acido ippurico si opera nel modo seguente: alcalinizzata l'urina con carbonato di sodio e poi filtrata si evapora a secco a bagno maria ed il residuo si esaurisce con alcol freddo che scioglie l'ippurato sodico. Distillata la soluzione alcolica si ha un residuo che trattasi con poca acqua, si acidula con acido cloridrico, poi si esaurisce estrandolo almeno per cinque volte con etere acetico. Riuniti i liquidi eterei, e lavati con un poco di acqua, si evaporano a bassa temperatura (oppure si distillano a b. m. e a pressione ridotta); si ha un residuo che contiene l'acido ippurico (e spesso anche acido benzoico) e grassi; l'acido benzoico ed i grassi si tolgono lavando il residuo con etere di petrolio che non scioglie l'acido ippurico. Il residuo sciolto in poca acqua calda si fa digerire con poco carbone animale, si filtra e poi si evapora, a 50°-60°, sino a cristallizzazione (Bunge e Schmiedeberg, 1876).

Dalla miscela di acido benzoico e grassi si può separare l'acido benzoico con soluzione di carbonato sodico.

Ricerca e dosamento della creatinina. — La quantità di creatinina eliminata in 24 ore è di circa gr. 0,6-1,4; aumenta coll'alimentazione animale e col lavoro muscolare, decresce invece coll'alimentazione vegetale e nell'inanizione. Aumenta nelle malattie febbrili, diminuisce nell'anemia, ecc.

La creatinina può essere riconosciuta nell'urina colla reazione del nitroprussiato sodico e carbonato di sodio, o colla reazione di Jaffè (V. pp. 298 e 299).

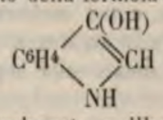
Il suo composto col cloruro di zinco può essere utilizzato per dosarla nell'urina, secondo il metodo di Neubauer; per la descrizione del quale dobbiamo rimandare al Neubauer(2) e Vogel, *De l'Urine et des sédiments urinaires*, pag. 281, e *Suppl. Ann. Encicl. Chim.*, 1887, pag. 353.

Già da tempo si sapeva che l'acido picrico precipita l'urina e si ammetteva che il precipitato fosse costituito da acido urico. Jaffè ha dimostrato che il precipitato è formato da una miscela di acido urico e di un composto doppio di *picrato di creatinina* con *picrato potassico:*

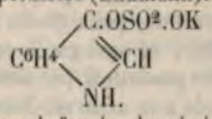
$$C^4H^7N^3O.C^6H^2(NO^2)^3OH + C^6H^2(NO^2)^3OK.$$

Si precipita l'urina (cm³ 100) con acido picrico in soluzione alcolica (cm³ 20 di soluzione alcolica al 5 %). Il precipitato si tratta con acqua bollente che lascia indisciolto l'acido urico; dall'acqua filtrata cristallizza il composto suaccennato in begli aghi d'un giallo d'oro.

Acido indossilsolforico. Indigotina. — L'indossile è un composto della formola:



che trovasi normalmente nell'urina allo stato di ***indossilsolfato potassico*** (Baumann):



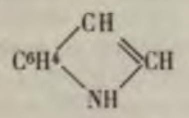
Analogamente al fenolo che vi si trova allo stato di fenilsolfato di potassio. Questo indossilsolfato potassico è la sostanza che dicesi anche *indicano animale* perchè da esso deriva l'indaco azzurro che alle volte abbondantemente trovasi nell'urina. Delle materie coloranti azzurre e rosse erano già state estratte da urine patologiche e tali sono la *cianurina* di Braconnot, la *uroglaucina* e *urrodina* di Heller, l'*urocianina* di Martin, la *purpurina* di Golding-Bird, il *bleu urinario* di Virchow, ecc.; nel 1853 Hill Hassal e nel 1854 Sicherer riconobbero l'identicità della materia colorante azzurra coll'indigotina.

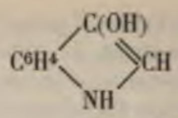
Gli studi di Schunck sull'indicano delle piante condussero Hoppe-Seyler a ritenere l'indicano ani-

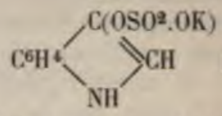
(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1844, t. L, pag. 170; Lehmann l'aveva trovato prima (1835) nell'urina diabetica.

(2) Neubauer C. T. Ludwig, nato nel 1830 in Lüchow (Hannover), morto nel 1879 a Wiesbaden. Prima farmacista, poi professore di Chimica nell'Istituto Agronomico di Wiesbaden. Fece molte ricerche chimiche che riguardano l'urina. L'eccellente sua *Guida per l'analisi dell'urina e dei sedimenti urinari* ebbe varie edizioni.

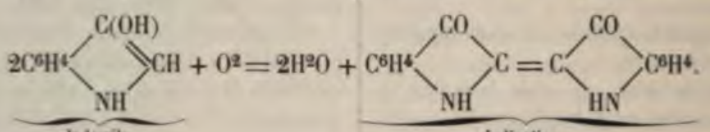
male diverso dal vegetale e Jaffè dimostrò che l'indolo passa nell'urina dàndo l'indicano animale; ma fu Baumann che fece vedere come sia l'*indolo* (proveniente da scomposizione degli albuminoidi) che dà prima l'indossilsolfato potassico (indicano animale):


indolo


indossile


indicano animale

il quale poi scomponendosi in *indossile*, questo per ossidazione dà l'indigotina:


Indossile. Indigotina.

Per riconoscere l'indicano animale nell'urina Weber opera come segue: a cm³ 30 di urina si aggiungono cm³ 30 di acido cloridrico e goccie 1-2 di acido nitrico diluito e si fa bollire. L'urina assume colore scuro, finalmente bruno con riflesso violetto se vi è molto indicano. Si lascia raffreddare e si agita il liquido con dell'etere il quale si colora in rosa, in rosso e in violetto e poi si ricopre di schiuma azzurra. Se l'etere non si separa rapidamente si aggiungono alcune goccie di alcol che fanno scomparire la schiuma, e nel medesimo tempo l'etere alcolizzato si colora in azzurro e lascia deporre a poco a poco dell'indaco alla superficie di separazione.

Si riconosce l'indicano anche nel modo seguente: a cm³ 30 di urina si aggiungono cm³ 30 di acido cloridrico concentrato, poi a goccia a goccia dell'ipoclorito di calcio; ad ogni goccia aggiunta si deve agitare. L'indaco prodottosi per ossidazione colora il liquido in verde o in azzurro. Non si ecceda nell'ipoclorito, che scolora. Agitando il liquido con cm³ 2-3 di cloroformio questo scioglie l'indaco e si separa al fondo colorato in azzurro.

Adoperando come ossidante il percloruro di ferro non è da temerne un eccesso. Si precipita l'urina coll'acetato di piombo non in eccesso; si filtra, si aggiunge un egual volume di acido cloridrico contenente 3 % di cloruro ferrico e si agita col cloroformio (Obermeyer).

L'urina normale contiene poco indicano, da 0 a 0,0195 in 24 ore; in media 0,0066 per litro. Si forma specialmente nell'intestino dall'*indolo* che proviene da decomposizione degli albuminoidi nella prolungata azione del succo pancreatico, per un vero processo putrefattivo. Una gran parte dell'indolo (collo scatolo) è eliminato colle feci cui dà l'odore sgradevole e una parte viene riassorbito e trasformato in indossilsolfato potassico.

In certi casi di malattia l'indicano aumenta e arriva a gr. 0,1-0,15 in 24 ore. È sempre un indizio di processi putrefattivi o nell'intestino o in altre parti.

Il cavallo, che ha un lunghissimo intestino, fornisce un'urina che contiene molto più indolo. Aumenta colla alimentazione carnea (V. *Suppl. Ann. all'Enciclopedia di Chimica*, 1887, pag. 354).

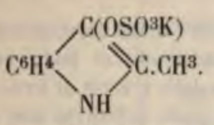
Fig. 238. — Deposito d'indigotina.

L'urina dei neonati allattati non ne contiene, ma ne contiene sempre quando l'allattamento è fatto con latte di vacca.

Spesso si sono osservate delle urine azzurre con deposito di *indigotina;* urine azzurre furono osservate da Prout, da Virchow, da Beale, ecc., nella cistite cronica ed altre malattie. Beale osservò al microscopio un deposito azzurro contenente indigotina formatasi in una urina ricca di indicano (fig. 238). L'indigotina è una sostanza che quando si scalda moderatamente dà dei vapori violetti simili a quelli del jodo e poi sublima in bei cristalli (fig. 239), di color azzurro scuro con riflesso metallico rosso. Pare che oltre l'indossilsolfato potassico l'urina contenga un altro composto indigogeno, meno stabile, cioè l'*acido indossilglicuronico* facilmente decomponibile durante la fermentazione dell'urina con deposito di indigotina.

izio (1860) ha trovato l'indaco in un sudore
e azzurro (1).

ssilsolfato potassico. — L'urina contiene
o scatolo sotto forma di *scatossilsolfato po-*
:



ndizioni normali l'urina ne contiene pochis-
L'ingestione o l'iniezione sottocutanea di
nei cani aumenta la quantità di questo com-
Brieger, Mester, 1888). Otto (1884) ha

Fig. 239. — Cristalli d'indigotina.

dall'urina di un diabetico con disturbi dige-
na grande quantità di acido scatossilsolforico.
altro caso Meube (1886) trovò solamente
do scatolglicuronico.

catossile libero non si conosce; le urine che
gono l'acido scatossilsolforico si colorano in
in violetto nella reazione di Jaffè per la
dell'indicano, dopo aggiunto l'acido clori-
si colorano in rosso ciliegia coll'acido nitrico
addizionato d'una traccia di nitrato potassico,
sso quando si scaldano dopo trattate col per-
di ferro solo o dopo aggiunta di acido clori-
l pigmento prodotto si estrae coll'etere acetico
listillazione con polvere di zinco dà odore
i scatolo. Le urine ricche in acido scatos-
rico lasciate all'aria si colorano dalla super-
fondo, come le urine fenoliche, assumendo
sso violetto, alle volte quasi nero.

rie coloranti dell'urina. — Molte incertezze
ancora sulla natura della o delle materie
ti dell'urina.

ndo le vecchie esperienze del Dott. Harley
1853) la materia colorante normale dell'urina
sarebbe una sostanza ricca in ferro che denominò *uroematina*, la quale bruciata lascia una cenere costituita unicamente da ossido ferrico. Secondo Harley la quantità di uroematina escreta dà la misura esatta della distruzione dei globuli sanguigni (2); il che oggi non si può seriamente sostenere.

Come già ammisero varî autori, vi deve essere una stretta analogia fra le materie coloranti del sangue, della bile e dell'urina; ma, secondo noi, non ne verrebbe per ciò di conseguenza che la materia colorante normale dell'urina contenga del ferro; nessuna delle materie coloranti della bile contiene ferro, eppure oggi è riconosciuto che la ematoidina è identica colla bilirubina e che strettissimi rapporti passano fra l'ematina e le principali materie coloranti della bile e dell'urina:

$C^{32}H^{32}N^4O^4Fe$	ematina;
$C^{32}H^{36}N^4O^6$	bilirubina;
$C^{32}H^{40}N^4O^7$	urobilina;
$C^{32}H^{36}N^4O^8$	biliverdina.

Secondo Jaffè la materia colorante meglio definita dell'urina sarebbe l'*urobilina:* $C^{32}H^{40}N^4O^7$.

Garnier distingue le materie coloranti dell'urina in due gruppi:

1) Materie coloranti che preesistono formate nel momento dell'emissione dell'urina e le dànno la colorazione propria.

2) Materie coloranti che derivano da sostanze cromogene incolore e non compaiono che tardi nell'urina in certe condizioni fisiche e chimiche quali l'influenza dell'aria, della luce e dei reattivi diversi.

Nel primo gruppo trovansi, in istato normale, i *pigmenti umici* di Udranszky e l'*uroeritrina;* e in istato anormale: l'*ematina:* $C^{32}H^{32}FeN^4O^4$, l'*ematoporfirina:* $C^{16}H^{18}N^2O^3$ (o forse $C^{32}H^{36}N^4O^6$) e le materie coloranti della bile.

Baumstark (1874) trovò nell'urina di un lebbroso una materia colorante ferruginosa che denominò *ururubroematina* e a cui diede la formola:

$$C^{68}H^{94}N^8Fe^2O^{10}$$

(o forse meglio: $C^{34}H^{46}N^4FeO^5$), e che evidentemente era un diretto derivato della ematina.

Nel secondo gruppo cioè fra le materie coloranti derivate da cromogeni abbiamo: l'*urobilina* o *idrobilirubina* di Jaffè che può ottenersi anche dall'ematina con stagno e acido cloridrico:

izio Giovanni, nato nel 1823 in Venezia e
nel 1890 in Venezia. Era professore di chi-
ella Scuola superiore di Venezia. Studiò nei
tori di Liebig e di Bunsen. Oltre alla scoperta
ogeno negli animali inferiori e dell'indigotina
sudore azzurro, si debbono al Bizio varie
e sull'esistenza dell'arsenico nelle acque mi-
sulla *fenilsinnamina*, sull'influenza dell'urina
dificare alcune chimiche reazioni, sulla ricerca del bromo in presenza dell'urea, sull'azione riduttrice della gelatina, ecc.

Suo padre, Bartolomeo Bizio, fece sino dal 1833 numerose ricerche che dimostrarono la diffusione del rame nel regno animale e G. Bizio in una Memoria pubblicata nel 1880 fa giustamente notare la priorità e l'importanza di queste ricerche.

(2) Harley, *De l'Urine et de ses altérations pathologiques* (1875).

$$\underbrace{C^{32}H^{32}FeN^{4}O^{4}}_{\text{Ematina}} + 3H^{2}O + H^{2} = C^{32}H^{40}N^{4}O^{7} + Fe$$

o dall'ematoporfina. Come pure si può ottenere dalla bilirubina e dalla biliverdina per riduzione con amalgama di sodio (Maly) (1):

$$\underbrace{C^{32}H^{36}N^{4}O^{6}}_{\text{Bilirubina}} + H^{2} + H^{2}O = C^{32}H^{40}N^{4}O^{7}.$$

Le materie coloranti dell'urina normale possono derivare da successive trasformazioni dell'emoglobina o delle materie coloranti biliari od anche dall'indolo o dallo scatolo. Non è accertato se sia una sola oppure se siano più materie coloranti, non essendo ancora state isolate nè ben studiate. L'*urobilina* o *idrobilirubina*, che deriverebbe dall'*urobilinogeno* pare la meglio conosciuta. Ogni discussione seria sulla natura di queste sostanze, coi dati che abbiamo, sarebbe superflua.

La materia colorante dell'urina normale è precipitata dall'acetato neutro e dall'acetato basico di piombo; e il carbone animale fatto digerire coll'urina assorbe completamente la materia colorante.

Il ferro nell'urina. — È ancora indecisa la questione se nell'urina esista o no del ferro; da molti si ammette che, in piccolissima quantità, esiste nelle ceneri dell'urina dell'ossido ferrico, ma altri recisamente negano questo fatto.

Antichi autori trovarono del ferro nell'urina: Boussingault mgr. 6 per l'urina della giornata e Fleischmann mgr. 3 circa. Magnier De la Source trovò nell'urina delle 24 ore di un uomo sano e di peso medio, da mgr. 3 a 11 in 14 esperienze, in media mgr. 7 (2). È questa la quantità ammessa anche da Neubauer e Vogel nel loro Trattato.

Hamburger trovò nell'urina di due donne rispettivamente gr. 0,0101 e 0,0156 di ferro eliminato giornalmente. Nell'urina di un cane emessa nelle 24 ore Hamburger trovò 0,003 di ferro. Gottlieb (1889) ne trovò ancor meno: mgr. 2,5; Diehl trovò nei cani, con un regime povero di ferro, 0,0017-0,0019 di ferro per litro di urina.

Hamburger dosò il ferro col metodo del permanganato; Socin invece dosò il ferro nell'urina col metodo di Bunge, cioè precipitazione del ferro allo stato di fosfato e non ne trovò che delle traccie imponderabili.

Secondo Maly l'urina normale *non* contiene ferro.

L'ingestione di sali di ferro non fa comparire nell'urina che delle traccie di ferro.

Se il ferro esiste nell'urina non è sotto forma di composto inorganico ma bensì, secondo alcuni, di composto organico, nei pigmenti, come ad esempio in quello che Harley denominò (1851-53) *uroematina*.

Secondo Harley il ferro si trova non solo nel pigmento dell'urina dell'uomo, ma anche nel pigmento dell'urina di cavallo, bue, pecora, ecc.

Secondo Kunkel (1877) la materia colorante dell'urina che si precipita insieme all'acido urico contiene del ferro.

Ma le esperienze di Lapicque (1895) pare abbiano risolta la questione in senso negativo. In una lunga serie di esperienze (3) ha ricercato e tentato di dosare il ferro col solfocianato (metodo colorimetrico) ed ha trovato che nell'urina normale umana e nelle urine patologiche non si trova ferro, o in qualche caso, solamente delle traccie; in un solo caso ne trovò mgr. 0,6 per litro in una esperienza, ma nella stessa urina con una seconda esperienza non ne trovò più. Egli cercò di evitare tutto ciò che può essere causa di errore in questo genere di ricerche. Nelle sue analisi Lapicque impiegò da 200 a 500 cm³ di urina (4).

Da alcuni si è affermato che l'urina della notte contiene più ferro di quella del giorno, ma non sappiamo su quali esperienze si fondi una tale asserzione. Lapicque, riflettendo che se ferro vi è nell'urina sarà sotto forma organica, nei pigmenti, esaminò delle urine patologiche e scelse appunto quella di un febbricitante e di un cardiaco che erano di colore acajù e quella di un tubercoloso che era pure molto colorata.

Ecco i risultati delle esperienze di Lapicque:

La quantità di ferro che la supposta o le supposte materie coloranti ferruginose dell'urina conterrebbero pare piccolissima, molto meno del 0,3 %, e quindi si arriverebbe alla curiosa conclusione che questa materia colorante, la quale certamente dev'essere un prodotto regressivo dell'organismo, avrebbe un peso molecolare più che doppio di quello già enorme della emoglobina. Il che non può essere ammesso.

Se non si accettano le conclusioni di Lapicque, la questione del ferro nell'urina deve essere ristudiata completamente, con metodi analitici esatti e che non lascino il minimo dubbio.

Non pochi dei supposti pigmenti dell'urina debbono essere prodotti di alterazione durante il processo di estrazione.

---

(1) Maly R., nato nel 1839 in Graz e morto nel 1891 in Praga. Fece varie ricerche sugli urati, sulla solfurea, sulla solfoidantoina, sulla cistina, l'acido formico, l'acido pimarico, sui peptoni, sulla bilirubina, sull' ossidazione della caffeina e teobromina, ecc. Assai interessante è il suo *Jahresb. ü. d. Fortschritte der Thierchemie*, giornale in cui sono raccolti quasi tutti i lavori di Zoochimica dal 1873.

(2) *Berichte*, 1874, pag. 1796.

(3) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XIII, pag. 281.

(4) Le esperienze di Lapicque, se sono esatte, come pare siano, e se si confermano, distruggono l'ipotesi di pigmenti ferruginosi nell'*urina normale;* ipotesi che invero è poco sostenibile anche coi pochi dati inesatti ed incerti che si hanno ora.

Soggetti	Quantità d'urina impiegata	Ferro trovato
Uomo sano	200	traccie
	300	
	250	mgr. 0,15
	300	traccie
Cardiaco	500	
Febbricitante	300	
Albuminurico	300	
Tubercoloso	250	
Malato indeterminato	300	

Una sola volta, dunque, l'A. trovò una quantità apprezzabile di ferro, quantunque assai piccola. Ma forse derivò da qualche particella ferruginosa estranea all'operazione, poichè la stessa urina, di nuovo esaminata, non diede che traccie. I due campioni di questo soggetto erano urine della notte.

In contraddizione con queste esperienze sono le ricerche di Jolles (1897) secondo il quale per mezzo dell'urina si eliminano gr. 0,008 di ferro in 24 ore.

Jolles propone di dosare il ferro nella cenere dell'urina precipitandolo in soluzione cloridrica con una soluzione di nitro β naftolo nell'acido acetico; si precipita il ferrinitrosonaftolo: $(C^{10}H^6O.NO)^3Fe$. Si trattano con acqua le ceneri di gr. 500 di urina ed il residuo si scioglie in acido cloridrico a 1,124; dopo filtrazione si aggiunge sino a precipitazione completa cm³ 5-10 di una soluzione di gr. 1,2 di nitroso β naftolo cristallizzato in cm³ 100 di acido acetico diluito (acido acetico cm³ 250 in acqua cm³ 150); si lascia depositare, poi si getta su filtro bagnato con acido acetico diluito e si lava il precipitato col medesimo acido sino a che il filtrato passi leggermente colorato in giallo. Si dissecca il precipitato e si pesa. Si calcola il ferro in base al dato che p. 572 di precipitato contengono p. 56 di ferro. L'autore crede che questo sia un buon metodo.

Acido solfocianico. — Trovato nell'urina da Leared nel 1870, è un costituente normale dell'urina, che ne contiene 0,035 (Gscheidlen), 0,11 (Munck) per litro. Secondo altri solamente delle traccie; Bruylants in molte esperienze ne trovò circa gr. 0,0019 per litro.

Se è in quantità discreta si riconosce già direttamente nell'urina acidulandola con acido cloridrico, poi saggiando con poco cloruro ferrico; si avrà color rosso.

Fermenti diastasici nell'urina. — Pare dimostrato che nell'urina normale si trovi della *pepsina* e una sucrasi denominata *uropepsina* ed *uroptialina* e in casi patologici anche un'*urotripsina* (Benderski, 1890).

La pepsina non solo esiste nell'urina normale dell'uomo ma anche in quella dei cani e delle cavie (Sahli, 1885).

La *uroptialina* di Benderski sarebbe la *nefrozimasi* che da luogo tempo Béchamp segnalò nell'urina normale; dopo il pasto la secrezione è massima. A 40° trasforma l'amido in zucchero.

Alcuni avevano ammesso nell'urina anche il fermento coagulante del latte, il *lab*, ma ciò è stato negato da altri.

Determinazione dei cloruri. — Quasi tutto il cloro dei cloruri dell'organismo passa nell'urina allo stato di cloruro di sodio, e in parte come cloruro di potassio. Calcolato tutto come cloruro di sodio costituisce circa $^2/_3$ delle materie minerali totali.

Si può dosare il cloro nelle urine per pesata o con metodi volumetrici.

a) *Per pesata.* — È il metodo più esatto per dosare i cloruri.

In un piccola cassula di platino si evaporano a bagno maria cm³ 10 di urina; verso la fine dell'operazione si aggiungono gr. 2-3 di nitro puro, e si continua a riscaldare fino a secchezza: si scalda in seguito direttamente la cassula in modo da fare deflagrare il residuo e distruggere così ogni traccia di materia organica; la cassula deve contenere un liquido perfettamente limpido, che per raffreddamento si rapprende in una massa bianca. Si discioglie quindi nell'acqua acidulata per acido nitrico, si filtra, si precipita poscia con un eccesso di soluzione di nitrato d'argento, si raccoglie il precipitato di cloruro d'argento sopra un filtro, si lava, si calcina e pesa. Il peso del cloruro d'argento ottenuto e moltiplicato per 0,2472 darà il peso del cloro.

b) *Metodo Mohr-Brignone* (1). — A cm³ 10 di urina si aggiungono cm³ 10 di soluzioni di permanganato potassico al 5 $^0/_{00}$, si evaporano a secco, si calcina il residuo, poi si scioglie il residuo calcinato in acqua, si filtra e si diluisce con acqua a cm³. 100 Su una porzione del liquido così ottenuto si dosa il cloro con il metodo Mohr. Si aggiunge alcune goccie di soluzione di cromato neutro di potassio, poi a poco a poco una soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento sino a che si abbia colorazione rossa permanente. Cm³ 1 della soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento corrisponde a 0,00355 di cloro.

La sostituzione del permanganato al nitro è utile

(1) *Ann. di Chim. e di Farmacol.*, 1888, vol. VII, pag. 138.

perchè, come già dimostrò Biscaro (1), la presenza dei nitrati è nociva nel dosamento dei cloruri col metodo Mohr.

c) *Metodo Volhard-Charpentier*. — Con questo processo si dosa direttamente il cloro nell'urina senza distruggere la sostanza organica, in presenza di acido nitrico. L'acido nitrico impedisce che le materie organiche dell'urina agiscano sul nitrato d'argento.

Cloro organico dell'urina. — Probabilmente nell'urina normale esiste una piccolissima quantità di cloro sotto forma di combinazione organica clorurata; secondo Steinauer (2) 7-19 % del cloro viene eliminato nelle urine allo stato di composto organico. Il dott. Brignone (3), secondo esperienze fatte nel laboratorio del prof. Guareschi, ne avrebbe trovato solamente una piccolissima quantità, che non determinò. Egli precipitò i cloruri minerali col nitrato di argento in eccesso; nel filtrato, tolto l'argento col solfidrico, ecc. poi calcinato, trovò ancora un poco di cloro e prudentemente ne concluse: « Questi risultati ci obbligano a credere o che veramente una traccia di cloro sia combinata colle materie organiche sotto forma di cloroderivato, come ad esempio l'acido urocloralico, oppure che le materie organiche sciolgano esse stesse una piccola quantità di cloruro d'argento da cui l'argento viene poi precipitato coll'acido solfidrico ».

Secondo Berlioz e Lépinois (4), il cloro organico nell'urina sarebbe circa 10-40 % (?) del cloro totale; ma le esperienze di questi autori non sono abbastanza sicure per ritenere la questione risolta.

Queste esperienze di Berlioz e Lépinois furono invero contestate da Lambert (1894) e da Petit e Terral (1894), i quali anzi negarono l'esistenza di cloro organico nelle urine.

Il prof. D. Vitali ha confermato, in più estese ricerche, le esperienze di Brignone ed ammette la esistenza di un poco di cloro organico nelle urine.

Ricerca e dosamento dell'acido solforico e solfati. — Il solfo può trovarsi nell'urina in varie forme:

1) Sotto forma di solfati alcalini o alcalino-terrosi quali sono: il solfato di potassio, il solfato di sodio, il solfato di ammonio, il solfato di calcio. Noi sappiamo che i solfati precipitano direttamente col cloruro di bario allo stato di solfato di bario, tanto in soluzione neutra quanto in soluzione acida. Questo solfo si dice solfo in forma di *acido solforico preformato* o *solfo inorganico*.

2) L'acido solforico può trovarsi sotto forma di etere solforico, come ad esempio:

Acido fenilsolforico: $C^6H^5.O.SO^2.OH$;
Acido indossilsolforico, ecc.

allo stato di sali potassici.

In questa forma l'acido solforico non precipita direttamente col cloruro di bario, ma se si fa bollire il liquido con acido cloridrico, questi eteri solforici si idrolizzano e scompongonsi in acido solforico e fenolo corrispondente:

$$C^6H^5OSO^2.OH + H^2O = C^6H^5OH + SO^2(OH)^2.$$

Quest'acido solforico dicesi *acido solforico combinato* o *etereo*, o impropriamente, *acido solforico coniugato*.

3) Il solfo può trovarsi allo stato di acido solfidrico, di solfuro, oppure di mercaptano, come ad esempio: nel *metilmercaptano*: $CH^3.SH$, nella *cistina* e, in parte anche negli albuminoidi e nei *solfocianati*: MeS.CN che in piccola quantità possono trovarsi nell'urina; oppure di *solfoacido* o *acido solfonico* o *acido coniugato*, come ad esempio l'acido *fenolsolfonico*: $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3H \end{cases}$, la *taurina*: $\begin{array}{l} CH^2.NH^2 \\ | \\ CH^2.SO^3H \end{array}$, ecc.

Questo solfo non precipita col cloruro di bario nemmeno se si fa bollire il liquido con acido cloridrico. Questo si dice *solfo organico* (come *solfuro* o come *solfonico*), perchè l'atomo di solfo è veramente collegato al carbonio. Secondo Salkowsky 15 % circa del solfo totale trovasi nell'urina sotto forma di solfo organico. Rispetto al dosamento del solfo avremo dunque da tener conto:

Del solfo *totale*;
Del solfo allo stato di solfato;
» » di etere solforico;
» » di solfo organico.

Il *solfo totale* si determina evaporando cm³ 10-20 di urina a b. m.; si lascia raffreddare il residuo, si tratta con cm³ 10-15 di acido nitrico fumante, poi si evapora sino a scacciare completamente l'acido nitrico. Si riprende il residuo con acido cloridrico, si evapora ancora a secco per rendere insolubile la silice, poi si ripiglia il residuo con acqua acidulata con acido cloridrico, si filtra e si dosa come al solito l'acido solforico col cloruro di bario.

La quantità di acido solforico totale che si elimina è di circa gr. 2 nelle 24 ore. Circa $^9/_{10}$ dell'acido solforico è sotto forma di solfato ossia acido solforico preformato. L'uso di medicamenti fenolici, quali il timolo, salolo, resorcina, ecc., aumenta la quantità dell'acido solforico *combinato* o *etereo*.

Parte dei solfati provengono intatti dagli alimenti, ma solo in piccola quantità; la massima parte

(1) *Annali di Chimica e di Farmacologia*, 1885, vol. I, pag. 241.

(2) Albertoni e Stefani, *Manuale di Fisiologia umana*, pag. 346.

(3) Loc. cit., pag. 157.

(4) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1894.

proviene dal solfo delle sostanze albuminoidi. La quantità di solfati può essere dunque, come quella dell'urea, misura della combustione delle materie albuminoidi. Però non hanno importanza come l'urea.

Il rapporto fra la quantità totale di acido solforico e dell'urea è di circa 1 a 14.

Colla somministrazione di sostanze aromatiche, quali il fenolo, il timolo, ecc., come pure quando nell'intestino aumentano i processi putrefattivi, cresce anche la quantità dell'acido solforico combinato e può arrivare anche a 0,5-1,0 al giorno.

Oggi non ha più gran valore conoscere il rapporto tra l'acido solforico combinato e l'acido solforico minerale o preformato; ha invece molto valore conoscere la quantità vera di acido solforico combinato perchè, come risulta dalle ricerche di Baumann, essa misura il grado di putrefazione intestinale; Baumann già da tempo propose di misurare i fenomeni di putrefazione intestinale dalla quantità di composti aromatici che nell'urina trovansi allo stato di etere acido solforico, quali sono appunto gli acidi indossilsolforico, scatossilsolforico, ecc. In media la quantità di acido solforico conjugato eliminata in 24 ore è di 0,22 (G. Hoppe-Seyler) e secondo le recenti ricerche di Noorden solamente 0,17-0,18. Cioè circa il decimo o un po' meno dell'acido solforico totale.

Secondo Schmiedeberg l'urina dei gatti contiene una piccola quantità di un *iposolfito:* $SO^2<^{SMe}_{OH}$; Strümpell in un caso di tifo trovò un derivato dell'acido iposolforoso; non fu mai trovato nell'urina normale.

Dosamento del solfo inorganico e del solfo combinato o etereo. — A 100 cm^3 di urina filtrata entro becher si aggiungono 10 cm^3 di acido cloridrico e si fa bollire per 10 minuti. Così l'acido solforico etereo è messo in libertà. Al liquido caldo si aggiunge una soluzione di cloruro di bario in lieve eccesso, si agita, si lascia depositare tenendo caldo il liquido, si decanta su filtro il liquido limpido; si lava con acqua bollente, si lascia deporre e di nuovo si filtra il liquido chiaro; poi si getta il precipitato sul filtro e si lava bene con acqua bollente, sino a che il filtrato non precipita più con nitrato di argento. Infine si lava con alcol, alcol assoluto ed etere per togliere i pigmenti. Si asciuga, si secca, si stacca dal filtro e si mette in un crogiolo tarato, poi si incenerisce a parte il filtro. Il solfato di bario deve essere calcinato al rosso moderato. Dal peso del solfato di bario si deduce quello del solfo o dell'acido solforico.

Dosamento dell'acido solforico etereo o coniugato o combinato. — A 110 cm^3 di urina si aggiungono 110 cm^3 di una soluzione preparata con 2 p. di acqua di barite e 1 p. di una soluzione satura di cloruro di bario. Quando si è ben deposto il solfato di bario dei solfati minerali, si decanta su un piccolo filtro il liquido chiaro e se ne raccolgono 200 cm^3, che corrispondono a 100 cm^3 di urina, si aggiungono 20 cm^3 di acido cloridrico puro e si fa bollire per 10-15 minuti. Così scompongonsi i solfati combinati che restano precipitati allo stato di solfato baritico. Si raccoglie questo solfato, si lava, si calcina e si pesa e dal suo peso si calcola l'acido solforico etereo o combinato. Dalla quantità del solfo totale sottraendo il solfo inorganico ed etereo si ottiene la quantità del *solfo organico.*

Acido fosforico e fosfati. — L'acido fosforico può trovarsi nell'urina sotto forma di *fosfati alcalini, fosfati alcalino-terrosi, fosfato ammonico-magnesico* e *acido fosfoglicerico.*

Se si scalda l'urina con soluzione nitrica di molibdato ammonico (reattivo molibdico) si ha la reazione dell'acido fosforico, cioè formazione di un precipitato giallo di fosfomolibdato ammonico.

La soluzione acetica dell'urina dà col cloruro ferrico un precipitato gelatinoso, giallastro, di fosfato ferrico, insolubile nell'acido acetico ma solubile nell'acido cloridrico.

L'urina acidulata con acido acetico e trattata con soluzione di acetato d'uranio dà un precipitato giallo di fosfato d'uranio: $(UO)^2HPO^4$ solubile nell'acido cloridrico.

Aggiungendo dell'ammoniaca all'urina si precipitano i fosfati terrosi; nel filtrato si riconoscono i fosfati alcalini colla miscela magnesiaca.

In 24 ore si elimina da grammi 1,5 a 4 di acido fosforico, del quale circa $^2/_3$ sotto forma di fosfati alcalini e $^1/_3$ come fosfati di calcio e di magnesio. Nella donna la quantità d'acido fosforico è minore. L'alimentazione ha una grande influenza sulla quantità di acido fosforico nell'urina; cresce coll'alimentazione carnea, diminuisce colla alimentazione vegetale; i vegetali contengono specialmente fosfati terrosi i quali vengono meno facilmente intaccati dai succhi digerenti e quindi meno assorbiti dei fosfati alcalini e fosfati terrosi acidi che trovansi nei cibi carnei.

Secondo molti chimici la quantità di acido fosforico dell'urina cresce col lavoro intellettuale; altri hanno negato questo fatto. Il lavoro muscolare aumenta l'acido fosforico dell'urina, ma alcuni hanno negato anche questo fatto.

Dosamento mediante l'acetato d'uranio o *metodo di Neubauer.* — È fondato sul fatto che il fosfato di uranile: $(UO)^2HPO^4$ è insolubile nell'acido acetico e per conseguenza si può precipitare tutto l'acido fosforico con una soluzione di acetato di uranio, titolata; si conosce che la reazione è finita cioè che si è aggiunto un lieve eccesso del sale d'uranio dal fatto che se si tratta una soluzione di ferrocianuro potas-

sico con un liquido contenente un sale di uranio sciolto ottiensi una colorazione bruno-rossa.

Si dosa prima la quantità totale dei fosfati, poi mediante l'ammoniaca si precipitano i fosfati alcalino-terrosi, si raccolgono su filtro, si lavano, poi si rompe il filtro, si fa cadere il precipitato in un becher, si scioglie in acido acetico e si dosa l'acido fosforico coll'acetato di uranio.

Sottraendo dalla quantità totale di acido fosforico la quantità di quella in forma di fosfati terrosi si ha l'acido fosforico dei fosfati alcalini.

Acido fosfoglicerico. — Che l'urina normale contenga del fosforo in combinazione organica fu prima ammesso da Ronalds, poi da Klüpfel, Fehling ed altri. Vi esiste allo stato di acido fosfoglicerico, secondo altri allo stato di nucleoalbumina. Nelle condizioni normali l'urina non contiene lecitina (Hoppe-Seyler).

Per riconoscere il fosforo organico urinario, si precipitano esattamente tutti i fosfati allo stato di fosfato ammonico-magnesico, poi nel filtrato evaporato a secco si distrugge la materia organica, si ossida con acido nitrico e si dosa di nuovo l'acido fosforico. In questo modo si è trovato nell'urina sino a mgr. 15 di acido fosforico per litro; cioè circa l'1 % dell'acido fosforico minerale; altre volte se ne trova molto meno. In casi di malattie aumenta moltissimo.

Sostanze che non si trovano nell'urina normale o solamente in minime traccie.

Le principali sostanze anormali dell'urina, e di cui faremo un breve cenno, sono: *Albuminoidi, glucosio, acido β ossibutirrico, acido acetacetico, acetone, acido crotonico, materie coloranti e acidi biliari, ptomaine, sangue, grassi, gomma animale*, ecc.

Albuminoidi e loro derivati nell'urina. — Le materie albuminoidi che possono trovarsi nell'urina sono la *sieroalbumina* e la *sieroglobulina* insieme provenienti dal siero sanguigno e che generalmente vanno col solo nome di *albumina;* insieme alle precedenti può trovarsi il *fibrinogeno* che rende l'urina coagulabile spontaneamente e trovasi ad esempio nelle urine chiluriche; l'*emoglobina* e suoi prodotti di trasformazione, quali l'*ematina* e la *metaemoglobina;* delle traccie di una *nucleoalbumina*, mucinoide analogo alla mucina della bile e che si confuse colla vera mucina; poi gli *albumosi*, i *peptoni* ed il *nucleoistone*.

Ricerca dell'albumina e della paraglobulina. — Di tutte le sostanze non normali dell'urina questa è quella che vi si trova più di frequente, anche 1 %; al punto che alcuni sostengono trovarsi nell'urina sempre delle piccolissime quantità di albumina (Kleugden e Senator). Da quasi tutti gli urologi non è però ammessa la presenza di albumina nell'urina normale. Quando vi è albumina nell'urina questa dicesi *urina albuminurica.*

Si scalda l'urina filtrata (cm^3 10-15) entro tubo da saggio e si tiene a parte un altro tubo eguale con eguale quantità di urina limpida, come campione. Se si osserva un lieve intorbidamento, che si può constatare anche se debolissimo, mediante il confronto coll'altro tubo, è indizio probabile della presenza di albumina. All'urina intorbidata per l'azione del calore si aggiungono poche goccie di acido tricloroacetico; se l'intorbidamento scompare è segno che era dovuto a fosfati o carbonati alcalino-terrosi, se l'intorbidamento persiste è segno che trattasi di albumina.

Qui è da notare che prima di ricercare l'albumina bisogna vedere se l'urina è alcalina o acida; se l'urina è alcalina o neutra può per riscaldamento intorbidare per deposito dei fosfati terrosi; ma in questo caso, acidulando con acido acetico diluito o coll'acido tricloroacetico, il coagulo dovuto a fosfati scompare mentre se è dovuto ad albumina non scompare.

Si può anche scaldare sino all'ebollizione da 10 a 15 cm^3 di urina filtrata poi aggiungervi da 10 a 15 goccie di acido nitrico a 1,18; si avrà un precipitato fioccoso bianco se l'albumina è in certa quantità oppure solamente un inalbamento se ve ne è molto poco.

Più sensibile è la seguente reazione: a cm^3 10-15 di urina filtrata si aggiunge acido acetico diluito sino a reazione molto acida, poi vi si versano alcune goccie di soluzione di ferrocianuro potassico al 5 %; si avrà un precipitato fioccoso bianco giallognolo. Una soluzione con 0,000006 % di albumina fornisce ancora un intorbidamento. Se colla sola aggiunta di acido acetico si ha intorbidamento (dovuto a mucina dell'urina), si filtra e si tratta il liquido filtrato con ferrocianuro di potassio. L'urina acidulata con acido acetico, se contiene albumina precipita anche coll'*acido tannico*.

La ricerca dell'albumina nell'urina può farsi col reattivo di Spiegler che sarebbe più sensibile del ferrocianuro e acido acetico; mentre la sensibilità di questa reazione è $^1/_{50000}$, quella del reattivo Spiegler dicesi essere di 1 : 225000. Questo reattivo si prepara con (1):

(1) Questo reattivo non precipita le soluzioni acquose di albumina mentre precipita bene l'albumina quando trovasi nell'urina. Infatti aggiungendo dell'urina ad una soluzione albuminosa trattata col reattivo accennato si ha subito precipitato. È necessaria la presenza del cloruro di sodio ed infatti aggiungendo una soluzione di cloruro di sodio ad una soluzione albuminosa trattata col reattivo si ha

Cloruro mercurico	gr.	8
Acido tartarico	»	4
Glicerina	»	20
Acqua distillata	»	200

La glicerina può essere sostituita da zucchero.

Si aggiunge la glicerina per raggiungere il peso specifico 1,060 che è superiore a quello della maggior parte delle urine. Si pone il reattivo in un tubo da saggio poi con una pipetta si versa alla superficie del reattivo l'urina previamente trattata con poche goccie di acido acetico concentrato. Se l'urina contiene dell'albumina si forma alla superficie di separazione dei due liquidi un precipitato bianco in forma di anello.

Secondo Jolles (1896) si può riconoscere l'albumina nell'urina col reattivo seguente:

Bicloruro di mercurio	gr.	10
Acido succinico	»	20
Cloruro di sodio	»	10
Acqua sino a 500 cm³.		

A cm³ 5 di urina filtrata si aggiunge 1 cm³ di acido acetico al 30 % poi cm³ 4 di reattivo. Colle albumine, globuline e albumosi si avrà un precipitato. Si fa una esperienza di confronto in bianco con urina priva di albumina. La sensibilità sarebbe $^1/_{120000}$.

Per *dosare l'albumina* (o meglio la miscela di albumina e di paraglobulina o *albuminoidi totali*) nell'urina, si impiegano da cm³ 20 a 100 di urina secondo la quantità di albumina che contiene; si filtra in un becher o in una cassula, si scalda a b. m., poi s'aggiungono alcune goccie di acido acetico al 2 %(1) e si agita; cosicchè gli albuminoidi, albumina e paraglobulina insieme, si separano in fiocchi. Se l'urina è molto ricca di albuminoidi bisogna prenderne cm³ 50 e diluirli a cm³ 100, perchè la determinazione avviene molto meglio quando si ha solo 0,2-0,3 di albumina. Si raccoglie il precipitato su filtro tarato, si lava con acqua bollente ed occorrendo anche con alcol e con etere, e si dissecca a 100° fino a peso costante (Scherer). In esatte determinazioni è bene dal peso degli albuminoidi totali sottrarre il peso delle ceneri che si avranno bruciando.

Sieroglobulina o paraglobulina. — Si trova nell'urina quasi sempre insieme alla sieroalbumina. Per ricercarla si diluisce l'urina filtrata con 6 volte il suo volume di acqua e nella soluzione si fa passare per 1-2 ore una regolare corrente di anidride carbonica lavata. Si avrà un intorbidamento bianco o anche un precipitato fioccoso; meglio se si lascia a sè il liquido per 12-24 ore. L'albumina non è precipitata e quindi il liquido filtrato può servire alla ricerca dell'albumina come fu detto sopra.

In alcuni casi la paraglobulina si separa già diluendo molto l'urina. Ma è anche da notare che per diluizione dell'urina e trattamento con acido carbonico come fu detto, non tutta la paraglobulina si precipita, mentre invece si precipita totalmente saturando l'urina con solfato di magnesio in polvere fina e agitando; ben inteso che se l'urina è alcalina si acidifica leggerissimamente con acido acetico. La presenza della paraglobulina si manifesta per la formazione di un precipitato fioccoso bianco, mentre la sieroalbumina non precipita e quindi si può cercare nel liquido filtrato coi reattivi sopradetti.

La paraglobulina precipitata ha l'aspetto di fiocchetti di un bianco latteo che si sciolgono nella soluzione di cloruro di sodio al 5-10 % scaldata e anche nell'acido cloridrico all'1 %, come pure nell'acido acetico concentrato; la soluzione nel cloruro di sodio scaldata lascia riprecipitare la paraglobulina la quale insomma nei suoi caratteri è identica alla paraglobulina del siero sanguigno. Tenendo conto di questi fatti, si può dosare la paraglobulina saturando completamente, con solfato di magnesio in polvere fina, da cm³ 25 a 100 di urina, secondo che contiene più o meno albuminoidi; al solito, l'urina deve essere acida, e se è alcalina si acidula con un poco di acido acetico. Notisi che le urine molto ricche di albuminoidi debbono essere, prima della saturazione con solfato di magnesio, diluite con acqua a un determinato volume. Per cm³ 100 di urina occorrono circa gr. 80-90 di solfato di magnesio. Quando, dopo 24 ore, la quantità del sale indisciolto ha cessato di diminuire, si raccolgono i fiocchi di paraglobulina in filtro tarato, si agita poi il sale residuo ripetutamente con soluzione satura di solfato di magnesio e anche questo liquido si getta sul filtro ed infine il precipitato si lava con soluzione satura di solfato di magnesio, finchè il filtrato nè per riscaldamento nè per aggiunta di acido nitrico più intorbida. Ciò fatto, si scalda per più ore a 110° per trasformare la paraglobulina in istato insolubile, cosicchè può essere lavata con acqua bollente per liberarla dal solfato di magnesio; poi si dissecca a 100°-110° fino a peso costante.

Dal peso della globulina così ottenuta è da sottrarre poi il peso delle ceneri che si hanno abbruciandola. Dalla quantità di sostanze albuminoidi totali, dosate come fu detto sopra, sottraendo il peso della paraglobulina, si ha il peso della *sieroalbumina pura*.

L'*albuminometro di Esbach* può servire per un dosamento approssimativo degli albuminoidi (sieroalbumina e sieroglobulina) nell'urina. Consta di un

subito il coagulo (Si vegga R. Gurrieri, *Rif. med.*, 1895, vol. III). Il reattivo modificato da Jolles infatti coagula bene le soluzioni acquose di albumina.

(1) Si aciduli con poco acido acetico perchè un eccesso ridiscioglierebbe una parte degli albuminoidi. Meglio aggiungere un po' di acido tricloroacetico.

tubo graduato (fig. 240), che ha un segno U sino al quale si riempie d'urina filtrata, poi si aggiunge il reattivo picrocitrico fino al segno R (1). Si chiude il tubo e si capovolge dieci o dodici volte e lo si abbandona al riposo per 24 ore, dopo di che il precipitato si è riunito al fondo. Il tubo è graduato in modo che dà in grammi la quantità d'albumina per litro d'urina. Se arriva, ad es., al numero 3 è segno che l'urina contiene circa 3 $^0/_{00}$ di albuminoidi. Se la quantità di albuminoidi supera il 4 $^0/_{00}$ bisogna diluire l'urina con 1 o 2 volte il suo volume d'acqua e naturalmente allora leggendo la graduazione si deve moltiplicare per 2 o per 3 il numero letto sull'albuminometro.

È questo un metodo ritenuto assai poco esatto, sia perchè a seconda delle circostanze il coagulo può contrarsi più o meno, sia perchè questo reattivo precipita anche gli alcaloidi, quindi per es. nel caso di somministrazione di chinina può indurre in errore.

La relativa quantità di albuminoidi, ma anche qui solo approssimativamente, può dedursi dal confronto dei volumi dei precipitati che si ottengono, precipitando le urine entro tubi d'assaggio uguali e graduati, con acido acetico e ferrocianuro di potassio. Dopo 12-24 ore si legge il volume nei tubi graduati.

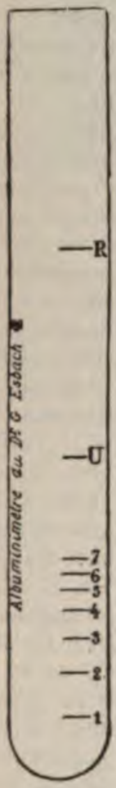


Fig. 240. Albuminometro di Esbach.

Ricerca delle albumosi o propeptoni. — Le albumosi o emialbumosi possono trovarsi nell'urina in casi di osteomalacia. Quasi sempre queste urine contengono anche dell'albumina che bisogna separare, e a questo scopo si satura l'urina con cloruro di sodio poi si acidula con acido acetico, si fa bollire e si filtra. La serumalbumina e la paraglobulina restano insolubili mentre se vi è dell'albumosi il liquido filtrato lasciato raffreddare diventa torbido, lattiginoso, e deposita dei fiocchi. Si esamina questo precipitato per vedere se ha i caratteri dell'albumosi o propeptone.

Ricerca dei peptoni. — Può essere molto importante alcune volte il riconoscere e dosare i peptoni dell'urina, ma a questo scopo bisogna che l'urina sia liberata dagli albuminoidi veri e dalla mucina che sappiamo precipita coll'acido acetico. Per togliere queste sostanze si trattano cm^3 500 dell'urina da esaminare in una spaziosa cassula, con soluzione (al 10 $^0/_0$) di acetato sodico e una più concentrata soluzione di cloruro ferrico finchè il liquido prenda una intensa colorazione bruno-rossa, poi si aggiunge soluzione di potassa caustica sinchè rimanga solo una debolissima reazione acida, indi si fa bollire e si filtra. Il filtrato non deve più intorbidare coll'acido acetico e ferrocianuro di potassio, nè dare colorazione azzurra di bleu di Prussia. Quando poi l'urina contenesse solo mucina la si tratta con acetato basico di piombo sino a che si ottenga un precipitato fioccoso, denso, e si filtra.

Per ricercare i peptoni si prende il liquido filtrato come fu detto e in un saggio si prova con $^1/_5$ del suo volume di acido acetico e poi con aggiunta di soluzione di acido fosfotunstico acidulato con acido acetico. Se non si avrà intorbidamento anche dopo lungo tempo lasciando il liquido a sè, è segno che l'urina è priva di peptoni, mentre se dà intorbidamento può contenere peptoni. In questo secondo caso si tratta tutto il liquido proveniente dai 500 cm^3 di urina con $^1/_{10}$ del proprio volume di acido cloridrico concentrato, poi con una soluzione acida di acido fosfotunstico, sino a che non precipiti più, e si filtra subito. Il precipitato è quindi lavato con acido solforico diluito al 3 o 5 $^0/_0$, poi ancora umido mescolato con eccesso di idrato di bario solido e poca acqua, poi digerito a blando calore, sino a che la colorazione prima verde passi al giallo puro e poi si filtra la miscela. Il filtrato serve per far la reazione del *biuret* o *alkofirreazione*. A questo scopo si tratta il liquido con lieve eccesso di acido solforico per togliere la barite, poi si filtra di nuovo e si aggiunge potassa caustica e solfato di rame: si avrà la reazione del *biuret;* o anche più semplicemente si tratta una parte del solfato baritico con alcune goccie di solfato di rame diluito, si filtra dopo agitazione e con aggiunta di alcune goccie di potassa, si avrà colorazione rosso-rosa o violetta. Dal liquido privato degli albuminoidi e della mucina si potrà avere la reazione dei peptoni anche col reattivo di Millon.

Secondo Salkowsky si cercano i peptoni nell'urina aggiungendo a cm^3 50 di essa cm^3 5 di acido cloridrico a 1,12, precipitando con acido fosfotunstico (2) e scaldando fino a che il precipitato abbia aspetto resinoso. Si decanta il liquido sovrastante, si lava la

(1) Questo reattivo si prepara sciogliendo gr. 2 di acido picrico e gr. 4 di acido citrico in cm^3 200 d'acqua.

(2) La soluzione di acido fosfotunstico si prepara facendo bollire una soluzione acquosa di tungstato di sodio con acido fosforico fino a che abbia reazione acida ed il liquido, dopo raffreddamento, si rende molto acido con acido acetico o acido cloridrico.

massa resinosa due volte con acqua e poi si scioglie in cm^3 8 di acqua cui si aggiungono cm^3 0,5 di soda caustica a 1,16 %. Si ha così un liquido azzurro, che dev'essere scaldato direttamente alla fiamma, finchè sia giallo scuro sporco, o giallo, si filtra rapidamente e si tratta per avere la reazione del *biuret* a goccie con soluzione di solfato di rame al 2 %. Naturalmente l'urina dev'essere prima liberata dagli albuminoidi e dalla mucina, se ne contiene.

Si possono anche ricercare i peptoni col saturare l'urina, previamente neutralizzata, con solfato di ammonio, che precipita gli albuminoidi e gli albumosi e dopo alcune ore si filtra; una parte del liquido filtrato, diluito con acqua e trattato con tannino, non deve precipitare.

Il *reattivo di Tanret*, che si prepara con:

Joduro di potassio	gr.	3,32
Cloruro mercurico	»	1,35
Acqua	cm^3	64,00
Acido acetico glaciale	»	20,00

precipita a freddo l'albumina, i peptoni e gli alcaloidi che possono essere contenuti nell'urina. Se il precipitato non si scioglie a caldo vuol dire che è dovuto all'albumina, se si scioglie a caldo è dovuto ai peptoni o ad alcaloidi; in questo caso il precipitato trattato a freddo con etere si scioglie se era dovuto ad alcaloidi.

Il reattivo Tanret non precipita coi componenti normali dell'urina. Precipita anche coi sali biliari, e il precipitato non scompare a caldo, ma si scioglie nell'etere.

Mucina e nucleoalbumine. — Secondo alcuni la lieve opalescenza che assume spesso anche l'urina normale lasciata a sè sarebbe dovuta a *mucina*. Le urine contenenti mucina intorbidano coll'acido acetico. Vi si possono trovare anche delle *nucleoalbumine*.

Nucleoistone nell'urina. — Jolles (1897) pare abbia trovato il nucleoistone in una urina di un pseudoleucemico. Quest'urina dava coll'acido acetico un precipitato abbondante che si purifica per soluzione in NaOH e riprecipitazione con acido acetico. Da cm^3 600 ne ebbe gr. 0,1936 e conteneva 3,14 % di fosforo. Trattando questo corpo con acido cloridrico a 1 %, filtrando e aggiungendo dell'ammoniaca si ha un abbondante precipitato; questa è reazione caratteristica del nucleoistone. Dà anche la reazione del *biuret*. Il nucleoistone inoltre si coagula col calore e il coagulo si ridiscioglie negli acidi minerali.

Glucosio o zucchero diabetico. — In diversi modi si può riconoscere il glucosio nell'urina.

1) *Reazione di Trommer. Reattivo di Fehling.* — Si aggiunge a cm^3 5-10 di urina un poco di potassa sino a reazione nettamente alcalina poi a goccie a goccie una soluzione diluita di solfato di rame; se vi ha del glucosio il precipitato di idrato rameico che prima si forma si ridiscioglie, dando un liquido azzurro il quale scaldato ingiallisce, intorbida e dà l'ossidulo di rame, giallo o rosso.

È una buona reazione, ma che non si ha con traccie di glucosio perchè molte sostanze contenute nell'urina e specialmente la creatinina tengono in soluzione dell'ossido rameoso.

Con 1 % di glucosio la reazione è manifesta.

È meglio adoperare il reattivo di Fehling (1); prima bisogna in un tubo d'assaggio diluire con volumi 4 d'acqua il reattivo e far bollire: 1) per verificare che sia ben conservato e che per se stesso non si riduca depositando acido rameoso; 2) per diminuire l'intensità della colorazione. Poi vi si versa un egual volume di urina. A poco a poco, e meglio scaldando ancora, compare un precipitato giallo che diventa rosso. In questo modo si svela da 0,5 a 1 ‰ di glucosio. Si noterà che le urine albuminose impediscono la precipitazione dell'ossido rameoso. Perciò in questo caso bisogna acidulare prima con qualche goccia di acido acetico, far bollire, filtrare e cercare il glucosio nel filtrato.

Le urine ricche di acido urico dànno, colla reazione di Trommer o di Fehling, un liquido giallo e dopo lunga ebollizione anche un precipitato. L'acido urico riduce il liquido di Fehling. Però se si fa la reazione a freddo, in 24 ore si ha riduzione se vi è del glucosio e non riduzione se vi è solamente acido urico.

Secondo Carnelutti per impedire che la creatinina tenga sciolto l'ossidulo di rame l'unico mezzo è di separarla dall'urina.

Il cloruro di zinco in soluzione acida precipita la creatinina e quelle altre sostanze estrattive che tengono in soluzione l'ossidulo di rame. Si scolora l'urina col nero animale, si concentra a bagno maria sino a sciroppo, al residuo si aggiunge cm^3 1 di soluzione al 25 % di cloruro di zinco addizionato di $^1/_4$ del suo volume di acido cloridrico, poi il doppio del suo volume di alcol assoluto e si lascia a sè per un'ora. Filtrato il liquido alcolico e lavato con alcol il residuo, si svapora l'alcol a b. m. e con acqua si riporta il liquido al volume primitivo; ma per piccole quantità di glucosio è meglio aggiungere poca acqua e riportare il volume a $^1/_4$ o a $^1/_2$ del primitivo; si ricerca il glucosio coi suoi reattivi.

(1) Gr. 34,64 di $CuSO^4.5H^2O$ con acqua sino a cm^3 500; gr. 60 di soda: NaOH, recentemente fusa si sciolgono in acqua, poi si aggiunge una soluzione di gr. 175 di sale di Seignette in gr. 200-300 di acqua e si diluisce sino a cm^3 500.

Si può anche precipitare l'acido urico, l'albumina e le sostanze riduttrici coll'aggiungere all'urina dell'acetato basico di piombo, filtrare, togliere l'eccesso di piombo col carbonato sodico e nel filtrato, concentrato se occorre, cercare il glucosio.

Nel caso di urine ammoniacali, l'ammoniaca scioglierebbe l'ossido rameoso; quindi vi potrà essere riduzione del reattivo Fehling senza precipitazione di acido rameoso. Bisogna scacciare l'ammoniaca scaldando per mezza ora l'urina a b. m. in larga cassula e con della magnesia.

Si noterà ancora che per l'assorbimento di certi medicamenti e specialmente del cloralio o del cloroformio l'urina riduce il reattivo Fehling anche quando non contiene glucosio. In questi casi bisogna sopprimere il medicamento per uno o due giorni prima di fare il saggio pel glucosio.

Reazione di Moore. — Si tratta l'urina con potassa, si filtra per separare i fosfati terrosi e si scalda il filtrato all'ebollizione. Si avrà colorazione più o meno bruna secondo la quantità di glucosio.

Vi sono delle urine che o per malattia o per medicamenti possono imbrunire colla potassa. In questi casi si può sostituire la potassa colla calce; gr. 1 di calce spenta per cm³ 10 di urina.

Reazione di Malaguti (detta anche *reazione di Böttger* o *di Almen* o *di Nylender*). — Malaguti ha osservato che il glucosio riduce il nitrato basico di bismuto in presenza degli alcali, dando una polvere bruna o nera di bismuto metallico.

A circa cm³ 10 di urina si aggiunge della potassa caustica, circa $^1/_5$ del volume, poi una piccola quantità di nitrato basico di bismuto e si scalda all'ebollizione; se vi è del glucosio si vedrà al fondo la polvere che da bianca che era sarà diventata grigia, bruna o nera.

Se l'urina contiene sostanze albuminoidi si può essere tratti in errore perchè il solfo di queste in presenza della potassa dà solfuro alcalino che annerisce il magistero di bismuto; è meglio anche in questo caso defecare l'urina coll'acetato basico di piombo, come fu detto più sopra.

Reazione di Em. Fischer. — A circa cm³ 10 di urina si aggiungono circa gr. 2-3 di acetato sodico e gr. 1,5-2 di cloridrato di fenilidrazina e si scalda il tubo d'assaggio su bagno maria bollente per circa $^1/_2$-1 ora. Altri impiegano cm³ 50 di urina, gr. 2 di cloridrato di fenilidrazina e gr. 4 di acetato sodico. Si lascia raffreddare. Se vi era glucosio otterrassi un precipitato giallo cristallino costituito dal *fenilglucosazone:* $C^{18}H^{22}N^4O^4$ fusibile a 205°-206°.

Se il precipitato è piccolissimo o sembra amorfo, esaminato al microscopio dimostra la presenza di aghi gialli, isolati o riuniti a pennello (fig. 241). Secondo Jaksch questo metodo può svelare 0,03 % di glucosio nell'urina.

Reazione di Schmidt con acetato basico di piombo e ammoniaca. — Si tratta l'urina con alcune goccie di ammoniaca e alcune goccie di acetato basico di piombo. Si ottiene, se vi è glucosio, un precipitato bianco che scaldato, ma non all'ebollizione, si colora in rosa o porpora.

Fig. 241. — Cristalli di fenilglucosazone.

Secondo Penzoldt e Friedländer questa reazione è buona, può far riconoscere 0,1 % di glucosio.

Per fermentazione. — Un buon metodo per dimostrare lo zucchero nell'urina è quello basato sul

Fig. 242. Fig. 243.

Figg. 242 e 243. — Tubi per dimostrare la fermentazione degli zuccheri.

fatto che il glucosio per l'azione del lievito di birra subisce la fermentazione alcolica:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^2H^6O + 2CO^2.$$

Si mette un poco di urina in un tubo ricurvo, detto tubo di Einhorn (fig. 242), o più semplicemente in un tubetto come quello della figura 243. A è un tubo lungo cm³ 10-15 e largo cm. 1 che si riempie di urina e vi si aggiunge un poco di lievito di birra, poi si innesta al tubo B. Rovesciato il tubo come indica la figura si lascia 18-24 ore in luogo caldo a 30°-35°. L'CO² si raccoglie in A. In questo modo si può con urine contenenti 0,05 % di glucosio avere molto gas anidride carbonica.

Si può applicare questo processo anche al dosamento del glucosio.

Dosamento del glucosio. — Si può dosare il glucosio col *polarimetro* (V. pag. 442), e anche in questo caso se l'urina è albuminosa bisogna eliminare l'albumina per ebollizione, poi ridurla al volume iniziale aggiungendo l'acqua evaporata.

Si può dosare meglio col reattivo di Fehling e se l'urina è molto ricca di glucosio bisogna diluirla con un volume noto di acqua sino a che contenga poco meno dell'1 % di glucosio. Se poi contiene poco glucosio e molte materie estrattive è bene defecare l'urina aggiungendovi esattamente 25 % di una soluzione al 10 % di acetato basico di piombo, filtrando e da una porzione aliquota del filtrato precipitando l'eccesso di piombo col carbonato di sodio, filtrando e in un volume determinato del filtrato dosando il glucosio.

Si mettono in un palloncino o in una cassula cm^3 10 di liquido di Fehling, si diluiscono con 3-4 volumi di acqua, si scalda all'ebollizione, poi a goccia a goccia mediante una buretta si lascia cadere l'urina; quando il colore azzurro è scomparso ed il liquido sovrastante all'ossido rameoso è incoloro e presane una goccia si vede che non reagisce più col ferrocianuro di potassio, indizio che non vi è più sale rameico in soluzione, si cessa di versare l'urina. Bisogna fare il saggio rapidamente e farne diversi che diano risultati concordanti. cm^3 10 di reattivo corrispondono a gr. 0,050 di glucosio.

Supponiamo che si sia esaminata l'urina diluita per cm^3 100 con cm^3 900 di acqua cioè a $^1/_{10}$ e che per cm^3 10 di liquido di Fehling si siano impiegati cm^3 7,5 di questa urina, che conterranno quindi 0,050 di glucosio; in cm^3 100 di urina *diluita* vi sarà:

$$\frac{100 \times 0{,}05}{7{,}5} = 0{,}666 \text{ gr. di glucosio.}$$

Cioè 6,66 % nell'urina *non diluita*.

Meglio è pesare il rame ridotto secondo il metodo di Maercker. In un *becher* che ha il segno cm^3 100 si mettono cm^3 25 di reattivo Fehling poi cm^3 10 di urina filtrata (priva di albumina e di acido solfidrico) o se conteneva troppo glucosio diluita con data quantità di acqua, poi si mette acqua nel *becher* sino al segno cm^3 100. Se l'urina è colorata si scolora con un poco di buon carbone. Coperto il *becher* con vetro d'orologio si immerge in b. m. che si fa bollire per 20 minuti. Si raccoglie il precipitato di ossidulo in un piccolo filtro, si lava con circa cm^3 300 di acqua bollente, si mette in un crogiuolo di platino o di Rose e dopo bruciato il filtro si scalda in corrente di idrogeno, lasciando raffreddare il rame metallico nella corrente di gas idrogeno.

L'urina da esaminare non deve contenere più di 1,2 % di zucchero. Se ne contiene di più bisogna diluirla con acqua e poi prenderne cm^3 10; se ne contiene meno dell'1 % bisogna prenderne più di cm^3 10.

Secondo Maercker si deduce la quantità di glucosio dalle quantità seguenti di rame:

Gr.				Gr.	
0,196	di Cu	trovato	corrisp. a	0,1111	di glucosio
0,1947	»	»	»	0,110	»
0,1885	»	»	»	0,105	»
0,182	»	»	»	0,100	»
0,1751	»	»	»	0,095	»
0,1679	»	»	»	0,090	»
0,1604	»	»	»	0,085	»
0,1525	»	»	»	0,080	»
0,1444	»	»	»	0,075	»
0,1358	»	»	»	0,070	»
0,127	»	»	»	0,065	»
0,1178	»	»	»	0,060	»
0,1082	»	»	»	0,055	»
0,0983	»	»	»	0,050	»

Pei numeri intermedi si fa il calcolo in modo analogo al lattosio nell'analisi del latte.

Col metodo Allihn si opera in modo simile. In un *becher* di cm^3 300 si fa bollire a fuoco diretto o a bagno di sabbia cm^3 30 della soluzione di sale di Seignette e cm^3 30 di soluzione rameica diluiti con cm^3 60 di acqua (1). Nel liquido bollente si lasciano cadere cm^3 25 dell'urina previamente privata di albumina, e all'occorrenza anche di acido solfidrico, e che contenga circa 1 % di glucosio; si torna a far bollire per circa 2 minuti e si filtra subito l'ossidulo di rame precipitato. Questo si raccoglie in un piccolo tubo contenente un tappo di asbesto come è rappresentato dalla figura 244. Il tubo deve essere di vetro di Boemia difficilmente fusibile. Meglio se ha la forma di quello rappresentato dalla figura 245.

L'asbesto o amianto deve essere non troppo compatto nè troppo molle, di recente calcinato e in fibre lunghe. Sullo strato più compatto è bene mettere un poco di amianto in fiocchi leggieri su cui cadrà l'ossidulo di rame. Preparato il filtro si scalda alla fiamma cautamente e vi si fa passare una corrente di aria secca; dopo raffreddato nel disseccatore si pesa. L'ossidulo deve poi essere versato sul filtro di amianto mediante un piccolo imbuto come si vede

(1) La soluzione alcalina di Seignette è preparata con gr. 173 di tartrato sodico-potassico e gr. 125 di KOH, con acqua sino a cm^3 500 e la soluzione rameica con gr. 34,64 di $CuSO^4.5H^2O$ sino a cm^3 500.

nella figura e deve essere lavato rapidamente con acqua calda sino a che il filtrato non abbia più reazione alcalina. Per facilitare la filtrazione sarà bene mettere il tubetto su un vaso Erlenmeyer in comunicazione con una pompa aspirante e per affrettare l'essiccazione è bene lavare il filtro di amianto con alcol ed etere. Dopo disseccazione si stacca l'imbuto, si mette il tubetto in comunicazione con un apparecchio a corrente di gas idrogeno secco e puro, poi si scalda l'amianto blandamente con una fiamma sino a che l'ossidulo sia completamente ridotto a rame

Fig. 244.

Fig. 245.

Figg. 244 e 245. — Tubi per raccogliere l'ossidulo di rame e pesare il rame metallico.

metallico di un bel colore rosso; si lascia raffreddare il tubetto in corrente di idrogeno e dopo lasciato nel disseccatore per circa 15 minuti, si pesa.

Dal peso del rame ottenuto si calcola la quantità di glucosio dalla Tabella di Allihn, che noi riportiamo a pagina seguente.

Come già abbiamo detto la quantità di reattivo di Fehling ridotto varia alquanto secondo la concentrazione del reattivo e del liquido zuccherino ed anche secondo il tempo che dura l'ebollizione. L'urina deve contenere circa 1-1,2 % di glucosio per avere risultati buoni; se in un primo saggio si vede che contiene più di 1,2 % di glucosio è bene fare un altro saggio, o anche due o più e prenderne la media, se sono concordanti, sull'urina diluita con un mezzo, uno o due volumi di acqua.

Se l'urina è molto acida, non sempre l'ossidulo di rame si separa bene; è utile neutralizzarla con poco carbonato di sodio.

Per *ricercare e dosare delle traccie di glucosio* nell'urina si può trattare l'urina (cm^3 500 o più) con acetato neutro di piombo, filtrare e aggiungere al filtrato dell'acetato basico di piombo e dell'ammoniaca. Si ha così un secondo precipitato che contiene il glucosato di piombo. Si raccoglie questo secondo precipitato, lo si lava con poca acqua, poi si sospende in acqua e trattasi con acido solfidrico.

Il liquido filtrato incoloro, concentrato per evaporazione, dà tutte le reazioni del glucosio, e questo vi può anche essere dosato coi metodi sopra accennati.

In questo modo si può in litri 4-6 di urina dimostrare la presenza del glucosio anche nell'urina normale.

Secondo Riegler (1897) si può dosare il glucosio basandosi sul fatto che il reattivo Fehling è ridotto dal cloridrato di fenilidrazina con sviluppo di gas azoto, il cui volume si può misurare. Si tratta cm^3 1 di urina con cm^3 10 del reattivo Fehling e si fa bollire per ridurre il reattivo. L'eccesso di reattivo si dosa con una soluzione al 10 % di cloridrato di fenilidrazina.

Se si adopera il polarimetro si calcola il peso del glucosio in cm^3 100 colla nota formola:

$$p = \frac{\alpha . 100}{52°,6 \times 2}$$

essendo p il peso del glucosio in cm^3 100 α la deviazione osservata in un tubo lungo 2 decimetri; 52°,6 è il potere rotatorio del glucosio.

Se ad esempio esaminando un'urina diabetica si è avuto una rotazione di $\alpha = 4°$ avremo:

$$p = \frac{4 \times 100}{52°,6 \times 2} = 3,8$$

cioè quell'urina conteneva 3,8 % di glucosio.

Oltre al glucosio possono trovarsi nell'urina degli altri carboidrati, quali il levulosio, la destrina e i pentosi.

Le urine diabetiche sono generalmente pallide, ed hanno generalmente un peso specifico molto elevato; esso può arrivare a 1,045 e anche più. Hanno sapore dolce. Nel diabete grave si ha emissione di molta urina con peso specifico elevato; l'urina è perfettamente trasparente. L'urina diabetica può contenere solo pochi centigrammi di zucchero per 100, ma può contenerne anche gr. 4-6-15 ‰ e anche più. La quantità di urina eliminata può essere di 6 e anche 10 litri al giorno e così in 24 ore si possono eliminare più centinaia di grammi di glucosio. In un caso, una ragazza di 16 anni eliminò in 24 ore gr. 326 di glucosio e un giovane di 17 anni ne eliminò gr. 565 in 24 ore.

L'urina diabetica ha reazione acida anche dopo l'uso prolungato di carbonati alcalini; mentre in questi casi l'urina normale assume reazione alcalina nelle stesse condizioni.

Nel diabete aumenta la quantità di *urea*, mentre pare che l'acido urico diminuisca.

Tabella di Allihn.

Rame	Glucosio	Rame	Glucosio	Rame	Glucosio	Rame	Glucosio	Rame	Glucosio
mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.
10	6,1	102	51,9	194	99,4	286	148,8	378	200,3
12	7,1	104	52,9	196	100,5	288	149,9	380	201,4
14	8,1	106	54,0	198	101,5	290	151,0	382	202,5
16	9,0	108	55,0	200	102,6	292	152,1	384	203,7
18	10,0	110	56,0	202	103,7	294	153,2	386	204,8
20	11,0	112	57,0	204	104,7	296	154,3	388	206,0
22	12,0	114	58,0	206	105,8	298	155,4	390	207,1
24	13,0	116	59,0	208	106,8	300	156,5	392	208,3
26	14,0	118	60,1	210	107,9	302	157,6	394	209,4
28	15,0	120	61,1	212	109,0	304	158,7	396	210,6
30	16,0	122	62,1	214	110,0	306	159,8	398	211,7
32	17,0	124	63,1	216	111,1	308	160,9	400	212,9
34	18,0	126	64,2	218	112,1	310	162,0	402	214,1
36	18,9	128	65,2	220	113,2	312	163,1	404	215,2
38	19,9	130	66,2	222	114,3	314	164,2	406	216,4
40	20,9	132	67,2	224	115,3	316	165,3	408	217,5
42	21,9	134	68,2	226	116,4	318	166,4	410	218,7
44	22,9	136	69,3	228	117,4	320	167,5	412	219,9
46	23,9	138	70,3	230	118,5	322	168,6	414	221,0
48	24,9	140	71,3	232	119,6	324	169,7	416	222,2
50	25,9	142	72,3	234	120,7	326	170,9	418	223,3
52	26,9	144	73,4	236	121,7	328	172,0	420	224,5
54	27,9	146	74,4	238	122,8	330	173,1	422	225,7
56	28,8	148	75,5	240	123,9	332	174,2	424	226,9
58	29,8	150	76,5	242	125,0	334	175,3	426	228,0
60	30,8	152	77,5	244	126,0	336	176,5	428	229,2
62	31,8	154	78,6	246	127,1	338	177,6	430	230,4
64	32,8	156	79,6	248	128,1	340	178,7	432	231,6
66	33,8	158	80,7	250	129,2	342	179,8	434	232,8
68	34,8	160	81,7	252	130,3	344	180,9	436	233,9
70	35,8	162	82,7	254	131,4	346	182,1	438	235,1
72	36,8	164	83,8	256	132,4	348	183,2	440	236,3
74	37,8	166	84,8	258	133,5	350	184,3	442	237,5
76	38,8	168	85,9	260	134,6	352	185,4	444	238,7
78	39,8	170	86,9	262	135,7	354	186,6	446	239,8
80	40,8	172	87,9	264	136,8	356	187,7	448	241,0
82	41,8	174	89,0	266	137,8	358	188,9	450	242,2
84	42,8	176	90,0	268	138,9	360	190,0	452	243,4
86	43,9	178	91,1	270	140,0	362	191,1	454	244,6
88	44,9	180	92,1	272	141,1	364	192,3	456	245,7
90	45,9	182	93,1	274	142,2	366	193,4	458	246,9
92	46,9	184	94,2	276	143,3	368	194,6	460	248,1
94	47,9	186	95,2	278	144,4	370	195,7	462	249,3
96	48,9	188	96,3	280	145,5	372	196,8	—	—
98	49,9	190	97,3	282	146,6	374	198,0	—	—
100	50,9	192	98,4	284	147,7	376	199,1	—	—

Acido acetacetico (1). **Acido βossibutirrico. Acetone. Acido crotonico.** — Le urine diabetiche spesso contengono dell'*acetone* e dell'*acido acetacetico*. Le urine con acido acetacetico si colorano in rosso o rosso violaceo col percloruro di ferro; reazione che da alcuni è stata erroneamente creduta dovuta all'acetone. L'acetone non si colora col cloruro ferrico.

Tanto nelle forme diabetiche leggiere quanto nelle gravi l'acetone e l'acido acetacetico possono mancare.

Nelle urine diabetiche si può trovare anche un *acido βossibutirrico attivo:*

$$CH^3.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.CH^2.COOH$$

e da questo per ossidazione (cioè $-H^2$) si può ottenere l'*acido acetacetico*:

$$CH^3CH(OH)CH^2.COOH + O =$$
$$= H^2O + CH^3COCH^2COOH$$

ma si sa anche che dall'etere acetacetico per riduzione si può ottenere un acido βossibutirrico.

Albertoni non è riuscito a dimostrare la trasformazione nell'organismo dell'acido β ossibutirrico in acetone somministrandolo ad animali. Secondo Araki pare che l'acido β ossibutirrico si trasformi veramente in acetone entro l'organismo (2).

Dall'acido acetacetico poi trae origine l'acetone:

$$CH^3COCH^2COOH = CO^2 + CH^3COCH^3.$$

Dall'acido βossibutirrico per disidratazione si può ottenere l'*acido crotonico:* $CH^3CH = CH.COOH$ che pure fu trovato nell'urina.

Per ricercare l'acido acetilacetico si utilizza la colorazione roseo-violacea che dà col cloruro ferrico, ma essendochè nell'urina vi possono essere altre sostanze che si colorano col cloruro ferrico, si trattano cm³ 50 di urina con acido solforico diluito, poi si dibatte con egual volume di etere; separato l'etere lo si dibatte con un poco di soluzione molto diluita di cloruro ferrico; si avrà al fondo una soluzione acquosa colorata in rosso violaceo.

Si deve fare questa ricerca nell'urina fresca perchè l'acido acetacetico si decompone facilmente in acetone che non si colora più col cloruro ferrico.

Per ricercare l'acetone si acidulano 100 oppure cm³ 200 di urina con acido acetico (cm³ 2-4 al 50 %) o con alcune goccie di acido solforico diluito, poi si distilla $^1/_3$ del liquido o anche meno. Nel distillato si cerca l'acetone aggiungendovi una soluzione di potassa caustica, poi del joduro di potassio jodurato; si avrà un precipitato di jodoformio (reazione di Lieben). Meglio è alcalinizzare il liquido con ammoniaca, poi a poco a poco aggiungere joduro di potassio jodurato che darà un precipitato di jodoformio coll'acetone, ma non jodoformio coll'alcol. Se si produce un precipitato nero di joduro d'azoto si fa scomparire con ammoniaca. Una porzione del distillato si tratta con alcune goccie di nitroprussiato di sodio al 10 %, poi con alcune di soluzione di soda; si avrà colorazione rossa che dopo aggiunta di acido acetico passa al rosso carminio e dopo lungo tempo al violetto ed all'azzurro (reazione di Legal) (3).

---

(1) L'*etere acetacetico:* $CH^3COCH^2COOC^2H^5$, corrispondente all'acido acetacetico, fu scoperto nel 1863 da Geuther che lo denominò *acido etildiacetico* o semplicemente *acido diacetico;* da ciò il nome di *diaceturia* dato da Jaksch; è un etere chetonico che reagisce come acido energico. Nell'urina non vi è questo etere acido, ma bensì il vero *acido acetacetico:* CH^3COCH^2COOH, che fu ottenuto libero per la prima volta da Ceresole.

(2) È importante indagare quali rapporti esistano nel nostro organismo fra gli idrati di carbonio e la formazione di acido acetacetico e quindi dell'acetone. Io penso che uno dei composti intermedi che si debbono formare necessariamente per passare dagli zuccheri all'acetone, sia l'*acido citrico.* Ora si sa che dagli idrati di carbonio si può ottenere dell'acido citrico e che questo acido si forma anche nell'organismo, trovandosi nel latte. Ma dall'acido citrico trae origine l'*acido acetondicarbonico,* da questo si forma l'*acido acetacetico* e quindi l'*acetone.* La via di formazione dell'acetone nell'organismo può dunque essere la seguente:

1) Carboidrato;

2) $\begin{matrix} CH^2.COOH \\ | \\ C<\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} \\ | \\ CH^2.COOH \end{matrix}$ Acido citrico;

3) $CO<\begin{matrix}CH^2.COOH\\CH^2.COOH\end{matrix}$ Acido acetondicarbonico;

4) $CO<\begin{matrix}CH^3\\CH^2.COOH\end{matrix}$ » acetacetico;

5) $CO<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ Acetone.

Come avvenga il passaggio dagli zuccheri all'acido citrico resta a spiegarsi.

Tutto ciò senza escludere la possibilità che per l'azione di qualche fermento diastasico si formi dell'alcol e quindi dell'aldeide dalla quale l'*aldolo* di Würtz, o aldeide βossibutirrica:

$$CH^3.CH.OH.CH.CHO$$

e da questa l'*acido β ossibutirrico* e l'*acido acetacetico.*

Sono ipotesi, ma quando queste non sono mancanti di ogni fondamento servono sempre a tentare nuove ricerche fruttuose.

(3) Non è esatto eseguire questa reazione direttamente sull'urina perchè questa contiene sempre della creatinina la quale dà una reazione molto simile a quella dell'acetone.

Penzoldt dà la reazione seguente basata sulla trasformazione della ortonitrobenzaldeide in indaco per l'azione dell'acetone, in soluzione alcalina: si sciolgono alcuni cristalli di ortonitrobenzaldeide in acqua bollente e dopo raffreddamento si aggiunge il liquido contenente l'acetone e della soda; a poco a poco la miscela passa al giallo, poi al verde e azzurro (indaco).

Si può dosare l'acetone pesando il jodoformio che può fornire oppure con soluzione titolata di jodo.

Si ricorderà che l'acetone è un liquido incoloro, bollente a 56°-57°, solubile nell'acqua, alcol ed etere, di odore gradevole alcolico-etereo.

Ricerca delle materie biliari dell'urina. — Nei casi di itterizia, epatogena od ematogena, le materie coloranti della bile inalterate, o in parte trasformate, passano nelle urine. In certi casi di itterizia e nel colèra passano nelle urine anche gli acidi biliari.

Gli acidi biliari non sono mai in grande quantità e non si possono svelare applicando la reazione di Pettenkofer direttamente all'urina, perchè l'urina normale dà una reazione analoga a quella dei sali biliari benchè normalmente non contenga i sali biliari o delle quantità infinitamente piccole.

Per svelare i sali biliari si opera sopra un litro circa di urina dalla quale si è tolta l'albumina; si evapora a b. m. l'urina ed il residuo si esaurisce con alcol concentrato che scioglie i sali biliari (V. *Bile*). Il residuo che si ha dopo evaporata la soluzione alcolica deve essere ridisciolto in acqua e la soluzione deve essere trattata con acetato basico di piombo e ammoniaca. Così tutti gli acidi biliari precipitano allo stato di sale piombico insolubile. Da questo precipitato bisogna separare i sali di piombo biliari trattandolo con alcol bollente nel quale si sciolgono; la soluzione alcolica filtrata e diluita con acqua si tratta con carbonato di sodio per trasformare i sali di piombo biliari in sali di sodio. Evaporata a secco la soluzione alcolico-acquosa si riprende il residuo con poca acqua e su questa soluzione si eseguisce la reazione di Pettenkofer. In questo lungo trattamento bisogna operare con cura per non perdere la piccola quantità di sali biliari che può essere nell'urina.

L'urina che contiene le materie coloranti della bile è di color giallo bruno con riflessi verdastri ed agitata fa una schiuma gialla. Lasciata per qualche tempo all'aria, specialmente se ha reazione acida, l'urina itterica si fa di più in più verde. Invece se subisce la fermentazione ammoniacale i pigmenti biliari a poco a poco scompaiono.

Per la ricerca di queste materie coloranti si può prima tentare la *reazione di Gmelin:* si mette in un bicchiere a calice dell'acido nitrico a 1,185 contenente dei vapori nitrosi e vi si versa sopra con una pipetta ed in modo che i due liquidi non si mescolino, un egual volume o anche più dell'urina da esaminare. Se l'urina contiene pigmenti biliari, nello strato di separazione dei due liquidi si vedono delle zone che dall'alto al basso sono di colore azzurro, violetto, rosso e giallo.

Si può anche, e meglio, operare nel modo seguente. Si aggiunge all'urina un poco di carbonato sodico poi, a goccia a goccia e agitando, del cloruro di calcio; i pigmenti biliari si precipitano allo stato di composti calcici insieme a carbonato di calcio; raccolto il precipitato sopra un filtro, lo si lava, poi si fa bollire con alcol contenente un poco di acido cloridrico; il liquido si colora in verde azzurrastro. È questa la cosidetta *reazione di Huppert* la quale può effettuarsi anche nel modo seguente:

L'urina itterica raffreddata, si tratta con latte di calce, si filtra e si lava il precipitato con acqua. Il precipitato si scalda in tubo d'assaggio con alcol ed acido solforico diluito.

L'alcol si colora in *verde*.

Acidi grassi volatili. — L'urina può contenere alle volte degli acidi grassi volatili, quali gli acidi: acetico, formico, butirrico e alle volte anche propionico e valerianico. L'urina normale ne contiene delle traccie, circa 0,05 per cm^3 1500; ma alle volte in casi patologici (*lipaciduria*) possono aumentare assai.

Si possono separare acidulando l'urina con acido fosforico od acido solforico, distillare, neutralizzare il distillato acido col carbonato sodico, evaporare a secco ed estrarre il residuo con alcol assoluto a caldo. Evaporato l'alcol si ha un residuo che sciolto in poca acqua deve essere acidulato e di nuovo distillato. Nel liquido acido distillato si cercano gli acidi volatili coi loro reattivi Si possono analizzare e separare tenendo conto principalmente delle proprietà e composizione dei loro sali di bario e di argento.

Grassi nell'urina. Urine chilose. — La presenza di materie grasse nell'urina (*lipuria*) è abbastanza frequente; si osserva specialmente nella degenerazione grassosa dei reni, nell'avvelenamento per fosforo, nelle malattie cancerose, nella cachessia tubercolosa, ecc. Si cercano i grassi dibattendo l'urina con etere, lasciando in riposo, decantando l'etere e dopo filtrato evaporandolo; si riconoscerà nel residuo il grasso coi suoi caratteri fisici e chimici. Ma se le urine che contengono materie grasse sono assai frequenti, le vere urine chilose, che cioè contengono grasso insieme a fibrina, lecitina, colesterina e globuli bianchi, sono rare nei nostri paesi.

Queste urine hanno aspetto lattiginoso specialmente per la presenza del grasso. Alcune volte

queste urine coagulano specialmente per la presenza degli elementi generatori della fibrina. La chiluria è spesso consecutiva all'ematuria (1).

Analisi abbastanza complete di urine chilose furono fatte da Brieger (1880) e da Guareschi.

Guareschi nel 1881 ebbe occasione di esaminare tre campioni di vere urine chilose di uno stesso ammalato; uno conteneva 4 ‰ di grasso, l'altro 5,92 ‰ e il terzo 10,69 ‰. Ecco come si è proceduto per l'esame di queste urine specialmente in vista di stabilire la presenza della lecitina: « L'urina aveva l'aspetto del latte e tanto ispessita, che difficilmente poteva essere versata. Rotta la pellicola superiore, si potè versare la parte liquida, nella quale nuotavano densi coaguli di un giallo chiaro, talvolta lievemente rossi. Reazione lievemente alcalina. Il peso specifico di quest'urina era = 1,0171 a 15°. All'esame microscopico dimostrò contenere fibrina e globuli sanguigni. Non si vedevano globuli di materia grassa.

« Col calore coagulava abbondantemente. Scaldata con potassa sviluppava immediatamente odore intenso di *trimetilamina* proveniente senza dubbio da scomposizione della lecitina o della colina che ne deriva. L'odore di trimetilamina intensissimo si manifestò anche da un'urina esaminata precedentemente, e contenente 4 ‰ di materie grasse.

« Un litro di quest'urina, per agitazione ripetuta con etere e per evaporazione di questo, fornì un residuo di materia grassa che pesava gr. 10,69. Questa materia grassa rimaneva in forma di massa solida cristallina impregnata di grasso liquido. Al microscopio dimostrava la presenza dei cristalli della cosidetta *stearina* descritti nell'atlante di Robin.

« Questa materia grassa fu trattata con etere freddo che sciolse della *colesterina*, della *lecitina* ed il *grasso liquido* mescolato ad un poco di solido. La porzione sciolta dall'etere freddo fu trattata con alcol, che sciolse la colesterina e la lecitina, e lasciò indisciolto il grasso liquido (oleina?). La *colesterina* fu caratterizzata per la forma cristallina, per la solubilità e colla reazione dell'acido solforico e cloroformio.

« La *lecitina* fu caratterizzata nel modo seguente: la soluzione alcolica fredda, fornì con una soluzione alcolica e acidulata con HCl, di cloruro di platino, un precipitato di cloroplatinato amorfo, di color giallo, solubile nell'etere. La soluzione alcolica diede pure precipitato colla soluzione alcolica di *cloruro di cadmio*. Reazioni queste speciali della lecitina. Dalle acque madri dalle quali si depose il cloroplatinato di lecitina, si separò la colesterina.

« Per viemmeglio assicurarmi che il precipitato ottenuto col cloruro platinico era veramente cloroplatinato di lecitina, si disciolse nell'etere e fu fatta passare nella soluzione eterea una corrente prolungata di gas solfidrico. Si separò il solfuro di platino. Evaporato l'etere, rimase un residuo denso che si concretava per raffreddamento. Questo residuo (contenente il cloridrato di lecitina) fu sciolto nell'alcol e versato in una soluzione bollente di idrato baritico. Si separarono così i saponi di bario che furono decomposti con HCl, e fornirono gli *acidi grassi* contenuti nella lecitina. Nella soluzione calda, dalla quale furono separati i saponi di bario, si fece passare una corrente di CO^2; concentrato il liquido, fu separato il $BaCO^3$. Nel liquido filtrato si aggiunsero vol. 2 di alcol, nel qual caso si ebbe un precipitato fioccoso, solubile nell'acqua, insolubile nell'alcol, che diede coll'acido solforico un precipitato di solfato baritico, e che coll'acido nitrico e molibdato ammonico diede manifestissima la reazione dell'acido fosforico. Questi sono caratteri che appartengono al *fosfoglicerato baritico*.

« La soluzione alcolica evaporata a b. m. sino a secchezza forniva una massa cristallina, solubile nell'acqua, e che precipitava col cloruro di platino, dopo aggiunta di alcol, e col cloruro d'oro. Reazioni queste dovute alla *colina* o *bilineurina:*

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.N(CH^3)^3OH \end{array}$$

impropriamente denominata *neurina*.

« Resta così dimostrata ad evidenza la presenza di una *lecitina;* dalle lecitine infatti si devono ottenere per decomposizione *acidi grassi*, *acido fosfoglicerico* e *colina;* prodotti questi che, come ho detto, io ho ottenuto. Quale delle varie lecitine fosse, non posso affermare, ma stando al fatto che gli acidi grassi forniti per saponificazione erano solidi e cristallizzati, si può ritenere con molta probabilità che fosse *lecitina palmitico-stearica:*

$$C^3H^5\begin{cases} OC^{16}H^{31}O \\ OC^{18}H^{35}O \\ OPO\begin{cases} OH \\ OCH^2.CH^2.N(CH^3)^3.OH \end{cases} \end{cases}$$ ».

P. 1000 di un campione di questa urina contenevano:

Residuo solido, secco nel vuoto	53,60
Materia grassa estratta coll'etere	5,92
Albumina con ceneri	5,15
» dedotte le ceneri . .	5,12
Urea	16,50

Ricerca del sangue nell'urina. — Per la ricerca del sangue nell'urina dovremo cercare prima l'albumina e quindi con acido nitrico ed il calore

(1) Tutto ciò che riguarda le materie grasse dell'urina sino al 1883 è raccolto nella pregevole opera del dott. Monvenoux, *Les matières grasses dans l'urine*. Paris, Masson, 2 vol. in-8°, 1884.

avremo coagulazione; il coagulo sarà non bianco ma più o meno bruno.

Facendo bollire l'urina sanguigna dopo aggiunta di soda caustica si avrà precipitazione dei *fosfati terrosi*, e dal precipitato colorato in rosso per l'*ematina* si avranno i cristalli di emina.

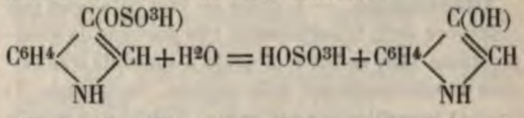
Si può fare la reazione dell'*emina* anche come segue: cm^3 50-100 di urina si alcalinizzano lievemente con ammoniaca, poi si aggiunge una soluzione di acido tannico e acido acetico sino a reazione acida. Il precipitato bruno, raccolto e disseccato, si tratta come fu detto per ottenere i *cristalli d'emina*.

Si esamini l'urina allo *spettroscopio;* si osserveranno le strie dell'ossiemoglobina o dell'emoglobina.

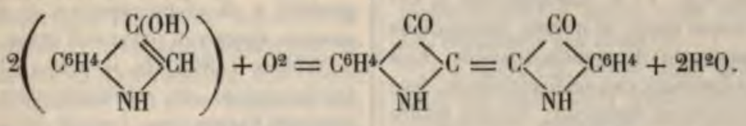
Emoglobinuria. — È il caso in cui passa nell'urina l'emoglobina del sangue sciolta e non i globuli sanguigni intatti. L'urina è generalmente limpida, di color rosso bruno intenso. Col microscopio non si svelano globuli sanguigni; per ebollizione dà un coagulo bruno rosso. Ciò avviene in alcune malattie (scorbuto) e in casi di avvelenamento per idrogeno arsenicale, per acido solfidrico, ecc.

Ricerca della sostanza indigogena (indossile) nell'urina. — Si aggiunge a cm^3 30 di urina un egual volume di acido cloridrico e goccie 1-2 di acido nitrico diluito e si scalda all'ebollizione. Il colore del liquido si fa sempre più scuro, poi bruno con riflessi rosso-violetti se vi ha molto indaco; si lascia raffreddare e si agita il liquido con etere che si colora in rosa, cremisi o violetto e si ricopre di schiuma azzurra. Aggiungendo qualche goccia di alcol scompare la schiuma e l'etere alcolizzato si colora in azzurro e a poco a poco lascia deporre l'indaco alla superficie di separazione dei due liquidi.

In queste condizioni l'acido indossilsolforico contenuto nell'urina, rimane decomposto dall'acido cloridrico in indossile ed acido solforico:



e l'indossile coll'agente ossidante, acido nitrico, rimane trasformato in indaco o indigotina:



Gomma animale. Urine filanti. — Si dà il nome di *gomma animale* ad un idrato di carbonio che secondo Landwehr trovasi anche nell'urina normale e pare provenga da scomposizione della mucina. L'urina normale ne conterrebbe 0,075-0,35 % (?) ed avrebbe la composizione: $C^6H^{10}O^5 + H^2O$.

Si ricerca trattando l'urina con solfato di rame e soda caustica; il precipitato, che anche all'ebollizione non annerisce, si scioglie in poco acido cloridrico, poi si tratta con volumi 3 di alcol, e si scalda a 60°. Il precipitato fioccoso deve essere ridisciolto in acqua e precipitato con alcol (*Suppl. Ann.*, 1887, pag. 355).

È una polvere farinosa bianca, che all'aria si fa gommosa e che col jodo non si colora (differenza dal glicogeno); fatta bollire con acido solforico diluito dà uno zucchero (gommosio [?]) che riduce il liquido di Fehling, e con separazione di materie umiche.

Le urine *filanti* debbono questa proprietà a gomma animale (Albertoni, 1889).

Ricerca dei nitriti. — A. Jolles ricerca i nitriti nell'urina mediante la reazione di Griess coll'α naftilamina. Questa reazione avviene anche in presenza di urea, acido urico, albumina, zucchero, ecc., il che non è della reazione col joduro di potassio amidato.

L'urina deve prima essere decolorata. Si scaldano sino a 40°, circa cm^3 120 d'urina, cui si aggiunge una sufficiente quantità di nero animale, privo di nitriti, poi si filtra. A cm^3 100 del filtrato si aggiunge un poco di acido solforico diluito sino a reazione acida poi cm^3 1 di soluzione d'acido solfanilico e dopo alcuni minuti cm^3 1 di soluzione di α naftilamina; dopo un certo tempo si ha una colorazione rosa più o meno intensa secondo la quantità dei nitriti. La reazione è ancora sensibile con gr. 0,000032 di N^2O^3 in cm^3 100 di urina.

Si riconoscono anche colla reazione di Schoeffer nel modo seguente. Si scolorano cm^3 10 di urina col carbone; a cm^3 4-5 del filtrato si aggiunge un egual volume di acido acetico diluito, al 10 %, e goccie 2-3 di una soluzione al 5 % di ferrocianuro potassico; se l'urina contiene dei nitriti si ha una colorazione gialla caratteristica che si osserva ancora con gr. 0,000045 di N^2O^3 in cm^3 100. È sempre bene anche in questo caso fare nelle stesse condizioni una esperienza di controllo con acqua distillata purissima.

Secondo Jolles la determinazione quantitativa non si può fare colla reazione di Schoeffer; si può fare col metodo colorimetrico di Trommsdorff (V. *Dosamento dell'acido nitroso* nelle **Nozioni sulle Acque potabili**) col joduro di zinco amidato, a condizione di operare *rapidamente* sull'urina decolorata.

Acido iposolforoso: $H^2S^2O^3$. — Fu trovato una sola vòlta nell'urina umana, in un caso di tifo da Strümpell. Nell'urina dei gatti si trova costantemente.

Ptomaine. — Selmi dimostrò il primo la presenza di ptomaine nelle urine patologiche, ciò che fu confermato specialmente da Bouchard, Brieger ed altri.

Però secondo Brieger e Stadthagen, Udránsky e Baumann, le urine normali non contengono mai ptomaine.

Secondo Griffiths dalle urine di ammalati di scarlattina, tifoide, polmonite, ecc., si possono separare delle ptomaine con composizione e proprietà diverse. Le ptomaine estratte da Griffiths sono tutte cristallizzate. Ma queste ricerche di Griffiths non sono ancora state confermate.

Albu (1894) trovò nelle urine di ammalati di malattie infettive delle sostanze simili agli peptoni ed agli albuminoidi, dette *tossine*.

L'urina putrefatta contiene spesso della *trimetilamina*, la quale senza dubbio proviene dalla colina che a sua volta deriva dalla lecitina.

Trimetilamina. L'urina si considera come contenere della trimetilamina che proviene da scomposizione della colina e la quale a sua volta trae origine da scomposizione della lecitina. Dessaignes (1) trovò la trimetilamina nell'urina; distillò una grande quantità di urina, a quanto pare normale, e da 65 litri di liquido distillato ottenne gr. 2,200 di cloruro di ammonio, e gr. 17 di cloroplatinato di trimetilamina; le acque madri di questo, contenevano pure del cloroplatinato di monometilamina. Egli evaporò il liquido distillato, con acido cloridrico, fece cristallizzare il cloruro di ammonio; l'acqua madre di questo fu evaporata a secco ed il residuo ripreso con alcol assoluto: la soluzione alcoolica fu precipitata con cloruro di platino e dopo più cristallizzazioni ottenne dei bei cristalli di cloroplatinato di trimetilamina. Non potè spiegarsi d'onde provenisse questa trimetilamina.

Guareschi (1881) la trovò poi in un'urina diabetica. Si può riconoscere la trimetilamina libera nell'urina facendovi passare una corrente d'aria o di idrogeno puro e facendo gorgogliare il gas attraverso un tubo di Will e Warrentrapp contenente acido cloridrico; ed operare come Rabuteau pel dosamento dell'ammoniaca.

Diamine. Dopo la trimetilamina le due basi meglio definite che sono state trovate in urine patologiche sono due *diamine*: la *tetrametilendiamina* o *putrescina* e la *pentametilendiamina* o *cadaverina* che Udránsky e Baumann (1889) trovarono nell'urina di individui affetti da *cistinuria*.

Queste due basi si possono riconoscere e separare nell'urina basandosi sulla proprietà che hanno i composti contenenti NH^2 di reagire col cloruro di benzoile in presenza della soda e dare dei derivati benzoilici:

$$\begin{matrix} CH^2CH^2NHCOC^6H^5 \\ CH^2CH^2NHCOC^6H^5 \end{matrix} \qquad CH^2 \begin{matrix} \diagup CH^2CH^2NHCOC^6H^5 \\ \diagdown CH^2CH^2NHCOC^6H^5 \end{matrix}$$

Dibenzoilputrescina f. a 175°-176°. Dibenzoilcadaverina f. a 120°-130°.

Riguardo l'estrazione di queste due basi dall'urina rimandiamo alla Memoria originale (2).

Trasformazioni e passaggio di varie sostanze nell'urina.

Molte sostanze introdotte nell'organismo passano inalterate e si eliminano inalterate coll'urina, altre subiscono trasformazioni più o meno profonde ed i prodotti o di sdoppiamento o di ossidazione, ecc. passano almeno in parte nell'urina.

Wöhler (1824) fu il primo (3) a studiare le trasformazioni che subiscono varie sostanze attraversando l'organismo. Innanzi tutto egli notò che i sali alcalini degli acidi organici (citrati, malati, tartrati, ossalati, acetati) bruciano completamente entro l'organismo trasformandosi in carbonati alcalini che passano nell'urina. Egli fece notare la grande importanza che hanno gli alcali sui processi intraorganici di ossidazione.

Invece gli acidi liberi, quali gli acidi: ossalico, tartarico passano, in parte almeno, nell'urina allo stato di ossalato o tartrato di calcio; l'acido tartarico rende acidissima l'urina. Così pure gli acidi citrico e ossalico. Invece allo stato di sale alcalino bruciano e si trasformano in carbonati e in seguito all'uso abbondante di questi sali l'urina diventa alcalina al punto da fare effervescenze cogli acidi. Perciò l'urina diventa alcalina dopo l'uso di molta frutta, e si spiega

(1) *Comptes Rendus*, 1856, t. XLIII, pag. 671.

(2) *Zeit. für physiol. Chem.*, XXII, pag. 562 e *Ann. di Chim. e di Farmacol.*, 1889, X, pag. 341.

(3) La Memoria originale di Wöhler trovasi nel *Zeit. für Physiol. oder Untersuchungen über die Natur d. Menschen, der Thiere und der Pflanzen* di Tiedemann e Trevisanus. Heidelberg, vol. I, fasc. I e 2, pag. 125. Si vegga anche in Berzelius, *Traité de Chim.*, t. IV, pag. 690.

Di questo illustre chimico, Wöhler, che tanto contribuì allo sviluppo della Chimica biologica abbiamo dato un cenno biografico nelle nostre *Nozioni di Chimica biologica*, pag. 3. Fra i lavori che hanno più attinenza colla Biologia, oltre ai precedenti, ricordiamo: la *Sintesi dell'urea* (*Poggendorff's Annalen*, 1828, t. XII); *Sulla formazione di urea dall'acido urico* (*Iri*, 1829, t. XV); *Trasformazione dell'acido benzoico in acido ippurico nell'organismo vivente* (*Iri*, 1842, t. LVI); *Intorno la solubilità della fibrina e dell'albumina coagulata nell'acqua* (*Ann. der Chem. und Pharm.*, 1842, t. XLI); *Ursache des Geruchs des Castoreums* (*Iri*, 1848); *Sull'urea nel liquido dell'occhio* (*Iri*, 1848, t. LXVI); *L'allantoina nell'urina del vitello* (*Iri*, 1894, t. LXX), e tanti altri. Oltre poi ai lavori sull'acido urico, sulla xantina, ecc. fatti insieme a Liebig. In tutte le parti della Chimica Wöhler ha lasciato impronte profonde.

l'utilità dei sali alcalini contro i calcoli e i depositi di acido urico (in Berzelius, loc. cit.).

Wöhler riconobbe che le materie coloranti del rabarbaro, della robbia, del campeggio, delle barbabietole rosse, del mirtillo, delle more, delle ciliegie, dell'indaco, della gomma gotta, ecc. passano nell'urina colorandola fortemente.

L'essenza di trementina, alcune resine, i balsami e comunicano l'*odore di viole*. L'oppio, il copaive, o zafferano, l'assafetida comunicano il loro odore all'urina; così pure le essenze di ginepro e d'aglio.

Wöhler nel 1827 dimostrò che l'acido benzoico ingerito passa nelle urine allo stato di acido ippurico; questa importante osservazione fu il punto di partenza di numerose esperienze, fra le quali vanno ricordate quelle del nostro Bertagnini (V. pag. 279).

Cantù (1) ha osservato che l'urina delle persone che fanno uso di unguento mercuriale diventa alcalina e contiene del mercurio.

Wöhler e Frerichs poi in una importante Memoria: *Ueber die Veränderungen welche namentlich organische Stoffe bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden* (2) dimostrarono che l'acido urico nell'organismo si scompone in urea, acido ossalico ed allantoina; studiarono le trasformazioni dell'aldeide salicilica, dell'amigdalina, dell'etere benzoico, ecc.

Si trasformano in modo simile all'acido benzoico tutte le sostanze che sono capaci di dare per ossidazione dell'acido benzoico; tali sono l'aldeide benzoica e l'acido cinnamico:

$$C^6H^5CH:CH.COOH + H^2O + O =$$
$$= C^6H^5COOH + CH^3COOH.$$

In generale sono le sostanze contenenti il gruppo: $C^6H^5.CH$ oppure $C^6H^5.C$: come il toluene: $C^6H^5CH^3$, l'etiltoluene: $C^6H^5.CH^2CH^3$, l'acido cinnamico, l'acido fenilpropionico: $C^6H^5CH^2CH^2COOH$, l'acido fenilamidopropionico: $C^6H^5CH(NH^2)CH^2.COOH$, che dànno acido ippurico nell'urina.

Kühne e Hallwachs (1859) hanno osservato che l'acido benzoico iniettato nel sangue passa inalterato nelle urine, ma se contemporaneamente si inietta della bile, della glicocolla o del glicocolato di sodio, passa allo stato di acido ippurico.

Nell'urina di un cane a cui fu somministrato dell'acido benzoico, in una urina isterica, e poi nell'urina umana normale, fu trovata da Baumstark (1873) una sostanza $C^3H^8N^2O$ che cristallizza dall'alcol in prismi fusibili a 250° e che coll'acido nitroso pare formi dell'acido etilenelattico; scaldata con barite dà etilamina, ammoniaca e acido carbonico. Pare sia l'*amide dell'acido β amidopropionico*, l'isomero dell'*alanina:* $CH^2.NH^2.CH^2.CONH^2$.

Per ciò che riguarda la bibliografia intorno al passaggio di varie sostanze nell'organismo animale rimandiamo alla Memoria di P. Marfori: *Sulle trasformazioni di alcuni acidi della serie ossalica nell'organismo dell'uomo* (3).

Tra coloro che hanno, dopo Wöhler, più contribuito allo studio della trasformazione delle diverse sostanze nell'organismo ed al passaggio nelle urine, possiamo ricordare principalmente Bertagnini (4), Rabuteau, Schultzen e Naunyn, Baumann, Jaffé, E. e R. Salkowski, Schmiedeberg.

Nelle Tabelle seguenti (pagg. 450-453) io ho riassunto molte delle ricerche fatte sulla trasformazione delle sostanze entro l'organismo.

(1) Cantù Giovanni Lorenzo, nato nel 1789 in Carmagnola (Torino), morì nel 1869 in Torino. Era medico pratico, poi professore di Chimica nell'Università. Fu il primo rettore dell'Università di Torino nel periodo della nostra indipendenza, dal 1847 al 1853. Era socio della Reale Accademia delle Scienze; la sua Memoria: *Specimen chemico-medicum de mercurii praesentia in urinis syphyliticorum, mercurialem curationem patientium*, è nel vol. XXIX. Pubblicò anche una Memoria: *Sul passaggio del mercurio nelle urine degli individui sottomessi all'uso delle polveri gommose del Plenck* (*Atti della Soc. Med. Chir. di Torino*, 1844). Vanno ricordate anche le sue ricerche *Sul jodo nelle acque minerali solforose* (*Mem. della Reale Accademia di Torino*, vol. XXIX) e *Sulla ricerca del jodio e del bromo negli esseri organici che vivono lontani dalle acque e dalle onde del mare* (*Giornale delle Scienze Mediche*, Torino 1845).

(2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1848, t. LXV, p. 375.

(3) *Ann. di Chim. e Farm.*, 1890, vol. XII, pag. 265.

(4) Di C. Bertagnini si cita generalmente solo la Memoria: *Sulle alterazioni che alcuni acidi subiscono nell'organismo animale* (*Nuovo Cimento*, 1855, t. I, pag. 363 e (in sunto) *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1856, vol. XCVII, pag. 248) ove tratta degli acidi canforico e salicilico; ma la prima Memoria in cui dimostra la trasformazione dell'acido nitrobenzoico in acido nitro-ippurico, e che è del 1850, quando era ancora assistente di Piria a Pisa, è molto meno conosciuta. Essa ha per titolo: *Sopra un acido prodotto artificialmente sotto l'influenza delle forze che agiscono sull'organismo vivente* e trovasi: nella *Gazzetta Medica Italiana Toscana*, tomo I, serie II, n. 10-11; negli *Annali di Fisica, Chimica e Scienze affini* di Majocchi e Borsarelli, 1850, t. IV, pag. 115 ed è tradotta negli *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1856, t. LXXVIII, pag. 100.

Bertagnini esperimentava su se stesso ed osservò nel 1855 che l'acido anisico passa inalterato nelle urine. Però egli era già gravemente ammalato e ciò può spiegare come poi Graebe e Schultzen nel 1867 esperimentando su individui sani trovassero l'acido anisurico nell'urina (V. U. Schiff in *Enciclop. di Chimica*, vol. II, pag. 306). Ma è anche da notare che molti acidi aromatici passano in parte anche inalterati o in forma di etere solforico o anche di composto glicuronico. Da ciò le apparenti discordanze.

Trasformazioni e passaggio delle sostanze nell'urina.

SOSTANZE INGERITE	COME SI TROVANO NELL'URINA
	Materie minerali.
Molti sali dei metalli alcalini	Inalterati.
Nitrito di potassio: KNO^2	Nitrato di potassio: KNO^3. (Rabuteau).
Clorato di potassio: $KClO^3$	Cloruro di potassio: $KCl + KClO^3$. (Rabuteau).
Perclorato di potassio	Inalterato (Rabuteau).
Jodato di potassio: KIO^3	Joduro di potassio. (Rabuteau).
Bromato di potassio: $KBrO^3$	Bromuro di potassio. (Rabuteau).
Jodo: J	Joduro.
Carbonato di ammonio: $CO(ONH^4)^2$	Urea: $CO(NH^2)^2$.
» di etilamina: $CO(ONH^4)ONH^3C^2H^5$	Etilurea: $CONH^2.NHC^2H^5$ (Schmiedeberg).
Cloruro di ammonio	Cloruro di ammonio.
Sali di magnesio	Inalterati.
» di calcio, stronzio e bario	Solo poco nell'urina, la maggior parte per l'intest.
» dei metalli pesanti	Solo in piccola quantità.
Solfo, acido solfidrico, solfuri	Acido solforico: H^2SO^4 (solfati).
Iposolfiti, solfiti, ipofosfiti, fosfuri	Solfati, fosfati.
Acidi minerali	Allo stato di sali di potassio, sodio, ammonio e calcio.
	Materie organiche.
Cianato di potassio: KNCO	Carbonato di potassio: K^2CO^3.
Ferricianuro di potassio: K^3FeCy^6	Ferrocianuro di potassio: K^4FeCy^6 (Wöhler, 1824).
Acido cianidrico, cianuri alcalini	Solfocianati alcalini.
Nitrili grassi (acetonitrile, ecc.)	» » e acidi grassi.
Acido tannico: $C^{14}H^{10}O^9$	Acido gallico: $C^7H^6O^5$.
Acidi: benzoico, e chinico; aldeide benzoica, benzamide, ecc.	» ippurico: $CH^2NHCOC^6H^5$ | $COOH$.
Acido benzoico (negli uccelli)	» ornithurico: $(C^6H^5CONH)^2.C^4H^7.COOH$ (Jaffé).
» nitrobenzoico: $C^6H^4\langle^{NO^2}_{COOH}$	» nitroippurico: $CH^2.NHCOC^6H^4NO^2$ | $COOH$ (Bertagnini, 1850).
» clorobenzoico: $C^6H^4\langle^{Cl}_{COOH}$	» cloroippurico: $CH^2NHCOC^6H^4Cl$ | $COOH$.
Acidi fluobenzoici: »	» fluoippurico: » (Coppola).
Acido amidobenzoico: »	» amidoippurico: »
» anisico: $C^6H^4\langle^{OCH^3}_{COOH}$	» anisurico: $CH^2.NHCOC^6H^4OCH^3$ | $COOH$ (Grœbe e Schulzen).
» toluico: $C^6H^4\langle^{CH^3}_{COOH}$	» tolurico: » »

Segue **Trasformazioni e passaggio delle sostanze nell'urina.**

Sostanze ingerite	Come si trovano nell'urina
Acido salicilico: $C^6H^4\left\langle{}^{OH}_{COOH}\right.$	Acido salicilurico: $CH^2.NH.COC^6H^4.OH$ | $COOH$ (Bertagnini, 1855).
» fenilacetico: $C^6H^5CH^2COOH$	» fenilaceturico: $CH^2.NHCOCH^2C^6H^5$ | $COOH$.
» parossibenzoico	» parossippurico.
» cuminico	» cuminurico.
» β naftoico	» β naftoippurico (Cohn, 1893).
» α naftoico	Passa inalterato.
» piridincarbonico (1): $C^5H^4N.COOH$	Acido piridinurico: $C^5H^4NCONHCH^2COOH$ (Cohn).
» α tiofenico: $C^4H^3S.COOH$	» α tiofenurico.
Salicina: $C^{13}H^{18}O^7$	» salicilico, acido salicilurico.
Salolo: $C^6H^4\left\langle{}^{OH}_{COOC^6H^5}\right.$	» salicilico, ac. salicilurico, ac. fenilsolforico.
Benzene: C^6H^6	Fenolo o etere fenilsolforico: $C^6H^5.O.SO^3H$.
Toluene: $C^6H^5CH^3$	Acido ippurico.
Xilene: $C^6H^4(CH^3)^2$	» tolurico.
Fenolo: C^6H^5OH	Etere fenilsolforico.
Cresolo: $C^6H^4\left\langle{}^{CH^3}_{OH}\right.$	» cresilsolforico.
Timolo: $C^6H^3.CH^3.C^3H^7.OH$ (1. 4. 3)	Acido timolsolforico, ac. timolidrochinonsolforico, acido timolglicuronico e una materia verde.
Pirocatechina: $C^6H^4(OH)^2$ 1. 2	Come tale e come etere solforico.
Resorcina: » 1. 3	» »
Idrochinone: » 1. 4	Come etere solforico.
Pirogallolo	Parte ossidato, parte come etere solforico.
Trementina: $C^{10}H^{16}$	Un acido solfoconiugato, odore di viole.
Indolo: $C^6H^4\left\langle{}^{CH}_{NH}\right\rangle CH$	Acido indossilsolforico: $C^6H^4\left\langle{}^{C(OSO^2.OH)}_{NH}\right\rangle CH$.
Cloralio idrato: $CCl^3.CHO + H^2O$	» urocloralico o tricloroetilidenglicuronico: $CHO(CH.OH)^3\,CHO\,CH^2\,C\,Cl^3.COOH$; piccola parte inalterato (Vitali e Tornani).
Butilcloralio: $CCl^3.CH^2.CH^2CHO + H^2O$	» urobutilcloralico.
Canfora: $C^{10}H^{16}O$	Acidi α e β canfoglicuronico e uramidocanfoglicur.
Naftalina: $C^{10}H^8$	» » naftoglicuronico.
α e β naftolo: $C^{10}H^7.OH$	» » »
Acido malico e asparagina	Acido succinico.
» urico: $C^5H^4N^4O^3$	CO^2, H^2O e urea.
Cloroformio: $CHCl^3$	Poco, inalterato (Fubini). L'urina riduce il liquido di Fehling.

(1) È non la piridina, come alcuni credono, erroneamente.

Sedimenti urinari.

pesso che l'urina, torbida già all'atto del- lasci tosto depositare in fondo al vaso, in iuta, delle sostanze solide, colorate più pure tale deposito può formarsi dall'urina lche tempo dopo l'emissione. Questi de- si *sedimenti urinari*, ed il loro esame grande importanza pel medico.

iti urinari possono a seconda dei com- tinguersi in due gruppi: A) *Sedimenti zati*; B) *Sedimenti organizzati*.

ienti non organizzati. — Questi sedi- ono essere costituiti da sostanze orga- l'acido urico e gli urati, oppure da

ig. 246. — Varie forme di acido urico.

nerali. A seconda dell'aspetto che dimo- iicroscopio, cioè se sono cristallizzati o listinguono in due gruppi:

menti cristallizzati: Acido urico, urato lio (raramente), ossalato di calcio, tiro- ia, fosfato ammonico-magnesico, fosfato ioxantina, cistina, solfato di calcio, in- lesterina.

menti amorfi: Urati acidi di ammonio, ssio, fosfati neutri di calcio e di magnesio, i calcio e di magnesio.

urico si osserva al microscopio in cri- ma svariata e più di frequente in lunghe olorate in rossastro, isolate o riunite a ina è acidissima. Se sui cristalli che si l microscopio si versa una goccia di po- alli di acido urico si sciolgono.

del deposito urinario scaldato coll'urina ioglie solo in parte, mentre gli urati lgono facilmente a caldo.

i 246 rappresenta varie forme ordinarie ico quali sono descritte dal Beale.

L'*ossalato di calcio* è quasi sempre in piccoli ottaedri piatti che somigliano alle buste da lettere (fig. 247); sono solubili lentamente nell'acido clo- ridrico, insolubili nell'acido acetico.

Le figure 247, 248 e 249 rappresentano i cri- stalli ottaedrici di ossalato di calcio, con aspetto

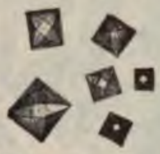


Fig. 247. — Cristalli ottaedrici di ossalato di calcio.

Fig. 248. — Cristalli ottaedrici e in *sablier* di ossalato di calcio.

alquanto diverso, quali spesso si osservano nei de- positi urinari (Vedi **Nozioni di Analisi chimica**, pagg. 57 e 136).

I cristalli di ossalato di calcio che hanno la forma rappresentata dalla figura 250 si dicono cristalli in

Fig. 249. — Cristalli prismatici di ossalato di calcio, secondo Beale.

Fig. 250. — Cristalli in *sablier*.

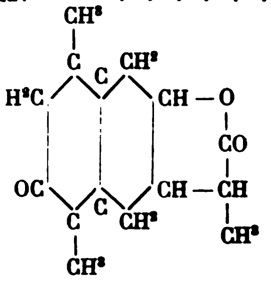
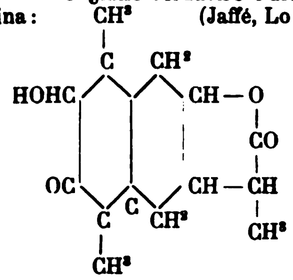
sablier, ed alcune volte si osservano in depositi urinari. Anche l'acido urico può depositarsi con aspetto simile, ma i cristalli in *sablier* di acido urico si sciolgono prontamente nella potassa.

L'*urato acido di sodio* è quasi sempre amorfo, in granelli, di rado in cristalli; spesso costituisce in gran parte il deposito molto colorato che aderisce alle pareti del vaso e che si forma per raffredda- mento dell'urina; queste urine sono molto colorate e acidissime. Se si agita un poco di urina col depo- sito in un tubo d'assaggio e si scalda, quasi sempre il deposito si scioglie completamente, per ritornare dopo raffreddamento.

Segue **Trasformazioni e passaggio delle sostanze nell'urina.**

Sostanze ingerite	Come si trovano nell'urina
Alcol: $C^2H^5.OH$	Poco, inalterato (Albertoni).
Acido solfovinico: $C^2H^5.O.SO^3H$	Inalterato.
Metilamina: CH^3NH^2	Urea e metilurea.
Benzilamina	Acido ippurico (U. Mosso).
Glicerina	Completamente bruciata.
Acidi grassi	Traccie, inalterati.
» » jodurati	In parte come composto organojodurato (Coronedi e Marchetti).
Acetamide: CH^3CONH^2	Inalterata (?).
Taurina	Acido taurocarbamico: $\begin{array}{l} CH^2NHCONH^2 \\ \vert \\ CH^2.SO^3.OH \end{array}$ e acido solforico.
Glicocolla, alanina, leucina	Aumentano l'urea; passano in parte allo stato di acido uramico.
Sarcosina o metilglicocolla: $\begin{array}{l} CH^2NHCH^3 \\ \vert \\ COOH \end{array}$	Aumenta l'urea; passa in parte allo stato di metilurea e di derivato uramico.
Tirosina: $\begin{array}{l} CH^2.C^6H^4.OH \\ \vert \\ CH.NH^2 \\ \vert \\ CO.OH. \end{array}$	Acido omogentisico (alcaptone): $\begin{array}{l} C^6H^3(OH)^2 \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CO.OH. \end{array}$ oppure *tirosinidantoina* (V. pag. 281).
Acido ossalico; ossalati	In piccola parte inalterato; carbonati alcalini (Marfori).
» »	Inalterato, negli uccelli (Gaglio).
Citrati, tartrati e malati alcalini	Carbonati alcalini.
Formalina: $CH^2O + XH^2O$	Acido formico: $H.COOH$.
Antipirina: $C^9H^6N^2O(CH^3)^2$	Passa inalterata.
Arbutina: $C^{12}H^{16}O^7 + {}^1/_2H^2O$	Idrochinone.
Urea	Inalterata.
Uretano: $CO\langle^{OC^2H^5}_{NH^2}$	Passa insieme ad una sostanza riducente.
Feniluretano: $CO\langle^{OC^2H^5}_{NHC^6H^5}$	Paramidofenolo: $C^6H^4\langle^{OH}_{NH^2}$.
Acido acetacetico: $CH^3COCH^2.COOH$	Se l'urina è alcalina o neutra, inalterato, se è acida, passa in forma di acetone (Albertoni).
Acetone: CH^3COCH^3	In gran parte inalterato (Albertoni).
Acetofenone: $C^6H^5COCH^3$	Acido ippurico.
Jodoformio: CHJ^3	Joduri, ac. jodico (poco) composti organojodurati.
Anilina: $C^6H^5NH^2$	Acido paramidofenilsolforico: $C^6H^4\langle^{NH^2}_{OSO^3H}$.
Acetanilide: $C^6H^5NHCOCH^3$	» paramido e acetilparamidofenilsolforico, e gli acidi glicuronici di questi.
Acido solfanilico: $NH^2C^6H^4.SO^3H$	» uramidosolfanilico: $NH^2CONH.C^6H^4SO^3H$ (nei cani).
Carbazolo: $\begin{array}{l} C^6H^4 \\ \vert \\ C^6H^4 \end{array} \rangle NH$	Ossicarbazolo: $\begin{array}{l} C^6H^3(OH) \\ \vert \\ C^6H^4 \end{array} \rangle NH.$

Segue **Trasformazioni e passaggio delle sostanze nell'urina.**

SOSTANZE INGERITE	COME SI TROVANO NELL'URINA
Difenilamina: $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!NH$	Paraossidifenile: $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}OH\\C^6H^5\end{matrix}$.
Benzidina: $NH^2C^6H^4 - C^6H^4.NH^2$	Inalterata.
Fenacetina: $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}OC^2H^5\\NHCOCH^3\end{matrix}$	Fenetidina, paramidofenolo allo stato di etere solforico e in parte come composto glicuronico. In parte inalterata.
Fenocolla: $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}OC^2H^5\\NHCOCH^2NH^2\end{matrix}$	Passa nell'urina inalterata.
Analgene: $C^9H^6N(OC^2H^5)NHCOC^6H^5$	In parte come acido benzoico e come ossietilamidochinolina.
Piperazina: $C^2H^4\!<\!\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C^2H^4$	Passa nell'urina inalterata.
Saccarina: $C^6H^4\!<\!\begin{matrix}SO^2\\NH\end{matrix}\!>\!O$	Id. (Aducco e U. Mosso).
Piridina: C^5H^5N	Idrato di metilpiridilammonio: $C^5H^5N.CH^3.OH$.
Salofene: $HO.C^6H^4.CO$	Ac. salicilico e reaz. dell'indofenolo (fenacetina).
Senna	Colora in giallo; reazioni dell'acido crisofanico.
Santonina: . . . . 	» » o giallo verdastro l'urina. Ossisantonina: (Jaffé, Lo Monaco). 
Stricnina	In gran parte inalterata.
Solfonale: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO^2C^2H^5\\SO^2C^2H^5\end{matrix}$	In parte inalterato, parte in acido etilsolforico: $C^2H^5.SO^3H$.
Trionale: $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO^2C^2H^5\\SO^2C^2H^5\end{matrix}$	Urina rossa che cogli acidi si colora in violetto.

Ricerca di alcuni medicamenti nell'urina.

Sono molte le sostanze medicamentose che può occorrere di ricercare nell'urina.

Joduro di potassio. — Si cerca trattando cm³ 10 di urina con alcune goccie di acido nitrico fumante rosso poi dibattendo il liquido con cloroformio o solfuro di carbonio. Si può anche trattare l'urina con un poco di nitrito potassico poi aggiungere dell'acido solforico diluito ed agitare con cloroformio che si colorirà in violetto. Sandlund (1) ha fatto l'esame critico dei vari metodi per riconoscere e dosare il jodo nell'urina ed osserva che il metodo coll'acido nitrico fumante e la carta amidata (P. Scivoletto) può svelare il jodo corrispondente a 0,00001 di KJ in cm³ 0,1. Il metodo coll'acqua di cloro e la salda d'amido è meno sensibile. Il miglior metodo è quello coll'acido solforico e un nitrito alcalino. Con questo, la sensibilità è di $^1/_{1000}$ di gr. per 100 di urina. Si adopera acido solforico diluito a 1 : 4 e cloroformio o solfuro di carbonio. La soluzione di nitrito deve essere di p. 1 di $NaNO^2$ in p. 500 d'acqua.

(1) *Archiv der Pharm.*, t. 232, pag. 178.

Se a cm³ 5 di urina che per cm³ 100 contenga 0,001 di KJ (corrispondente a 0,000765 di jodo) si aggiungono cm³ 1 di acido solforico diluito e goccie 1-3 di soluzione di nitrito, poi si dibatte con cloroformio o con solfuro di carbonio, questi solventi si colorano in rosa.

Pel dosamento (1) si può trattare l'urina col nitrato d'argento ed acido nitrico, ridurre il precipitato d'argento collo zinco ed acido cloridrico, distillare il liquido con cloruro ferrico raccogliendo il jodo in una soluzione di joduro di potassio e titolare con soluzione $\frac{N}{50}$ o $\frac{N}{100}$ di iposolfito.

Si può anche evaporare l'urina con carbonato di sodio in cassula di platino su b. m., carbonizzare il residuo, esaurire con acqua calda e distillare il liquido, acidulato con acido cloridrico, con cloruro ferrico. Questo metodo è più rapido del primo e più comodo quando l'urina filtra torbida.

Antipirina. — L'urina ha colore dal giallo al rosso come l'urina sanguigna, ed è dicroica. Col cloruro ferrico si colora in rosso e la colorazione rossa scompare per riscaldamento (differenza dall'acido acetacetico).

Acetanilide. — L'acetanilide passa nell'urina allo stato di eteri solforici del paramidofenolo e dell'acetilparamidofenolo e in parte come derivato glicuronico. Si fanno bollire cm³ 10 di urina con cm³ 2 di HCl concentrato, dopo raffreddamento si aggiunge un poco di una soluzione al 3 % di fenolo e poi un poco di acido cromico o di soluzione a 1 % di ipoclorito di calcio. Il liquido si colora in rosso che passa all'azzurro coll'ammoniaca (reazione dell'indofenolo).

Chinina. — Si alcalinizza fortemente l'urina con carbonato sodico, poi si dibatte con etere che esporta la chinina. Evaporato l'etere si riconosce la chinina colle sue reazioni e specialmente perchè la soluzione acidulata con acido solforico è fluorescente e coll'acqua di cloro e poi coll'ammoniaca si colora in verde.

Lisidina o metilgliossalidina: $\begin{array}{l} CH^2-NH \\ | \\ CH^2-N \end{array} \!\!> C.CH^3$. — Si dibatte l'urina con soda caustica e cloroformio; disseccato bene il cloroformio con carbonato di potassio secco, si distilla. La lisidina rimane in massa cristallina, la cui soluzione acquosa col cloruro di benzoile e un eccesso di soda dà la *dibenzoiletilendiamina* $\begin{array}{l} CH^2.NHCOC^6H^5 \\ | \\ CH^2.NHCOC^6H^5 \end{array}$ in cristalli difficilmente solubili, fusibili a 244°.

Acido salicilico. — L'acido salicilico introdotto nell'organismo passa nell'urina allo stato di acido salicilurico e in parte inalterato ed anche come etere solforico o come composto glicuronico. Tanto l'uno che l'altro si colorano in rosso violetto col cloruro ferrico. A cm³ 50 di urina si aggiungono cm³ 1 di acido solforico diluito e cm³ 10-15 di etere, poi si agita. L'etere che ha sciolto l'acido salicilico, evaporato lascia un residuo che ridisciolto in acqua si colorirà in violetto rosso col cloruro ferrico.

Acidi glicuronici. — Si dà il nome di acidi glicuronici ad acidi complessi derivanti dall'acido *glicuronico:*

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ COOH \end{array}$$

e che si trovano nell'urina quando si ingeriscono varie sostanze quali il *cloralio* (*acido urocloralico*), la *canfora* (α e β *acido canfoglicuronico*), ecc. Il tipo di questi acidi è l'*acido urocloralico* o *acido tricloroetilglicuronico:*

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CH.OCH^2CCl^3 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Furono studiati principalmente da Schmiedeberg e suoi allievi.

L'*acido urocloralico* fu trovato da Musculus e Mering nell'urina dopo ingestione di cloralio e poi da Külz nell'urina normale del cane.

Si evapora l'urina a sciroppo, si acidula con acido solforico poi si esaurisce con una miscela di p. 1 di alcol e p. 2 di etere; distillato l'alcol-etere si neutralizza il residuo con potassa, si evapora e si estrae con alcol a 90 %; aggiungendo alla soluzione dell'etere a poco a poco precipita l'urocloralato di potassio che si purifica cristallizzandolo dall'acqua e scolorando con carbone. Dal sale con acido cloridrico si ha libero l'acido. Una dose di gr. 3-4 di cloralio al giorno produce gr. 10-12 di acido urocloralico.

Questo acido cristallizza in aghi fusibili a 142°, solubili nell'acqua e nell'alcol, quasi insolubili nell'etere. È levogiro, riduce a caldo il reattivo cupropotassico, colla potassa all'ebollizione imbrunisce. Non riduce il nitrato basico di bismuto con potassa (distinzione dal glucosio, secondo Börnträger).

Acido monobasico che forma sali ben cristallizzati.

Fatto bollire cogli acidi cloridrico o solforico diluiti al 7 % si decompone in acido glicuronico e alcol tricloroetilico, dopo circa 3 ore di ebollizione:

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CH.OH)^3 \\ | \\ CH.OCH^2CCl^3 \\ | \\ COOH \end{array} + H^2O = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ (CH.OH)^4 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} CH^2CCl^3 \\ | \\ OH. \end{array}$$

(1) V. anche Neubauer e Vogel, loc. cit., e Jolles, *Zeitschrift für analyt. Chemie*, t. XXX, pag. 290.

Sedimenti urinari.

Accade spesso che l'urina, torbida già all'atto dell'emissione, lasci tosto depositare in fondo al vaso, in cui è contenuta, delle sostanze solide, colorate più o meno; oppure tale deposito può formarsi dall'urina limpida qualche tempo dopo l'emissione. Questi depositi diconsi *sedimenti urinari*, ed il loro esame ha alle volte grande importanza pel medico.

I sedimenti urinari possono a seconda dei componenti distinguersi in due gruppi: A) *Sedimenti non organizzati*; B) *Sedimenti organizzati*.

A) **Sedimenti non organizzati**. — Questi sedimenti possono essere costituiti da sostanze organiche quali l'acido urico e gli urati, oppure da

Fig. 246. — Varie forme di acido urico.

sostanze minerali. A seconda dell'aspetto che dimostrano al microscopio, cioè se sono cristallizzati o amorfi, si distinguono in due gruppi:

1) *Sedimenti cristallizzati:* Acido urico, urato acido di sodio (raramente), ossalato di calcio, tirosina, leucina, fosfato ammonico-magnesico, fosfato bicalcico, ipoxantina, cistina, solfato di calcio, indigotina, colesterina.

2) *Sedimenti amorfi:* Urati acidi di ammonio, sodio e potassio, fosfati neutri di calcio e di magnesio, carbonati di calcio e di magnesio.

L'*acido urico* si osserva al microscopio in cristalli di forma svariata e più di frequente in lunghe losanghe colorate in rossastro, isolate o riunite a stella; l'urina è acidissima. Se sui cristalli che si osservano al microscopio si versa una goccia di potassa i cristalli di acido urico si sciolgono.

Un poco del deposito urinario scaldato coll'urina stessa si scioglie solo in parte, mentre gli urati acidi si sciolgono facilmente a caldo.

La figura 246 rappresenta varie forme ordinarie di acido urico quali sono descritte dal Beale.

L'*ossalato di calcio* è quasi sempre in piccoli ottaedri piatti che somigliano alle buste da lettere (fig. 247); sono solubili lentamente nell'acido cloridrico, insolubili nell'acido acetico.

Le figure 247, 248 e 249 rappresentano i cristalli ottaedrici di ossalato di calcio, con aspetto

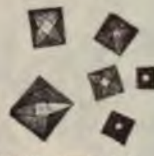


Fig. 247. — Cristalli ottaedrici di ossalato di calcio.

Fig. 248. — Cristalli ottaedrici e in *sablier* di ossalato di calcio.

alquanto diverso, quali spesso si osservano nei depositi urinari (Vedi **Nozioni di Analisi chimica**, pagg. 57 e 136).

I cristalli di ossalato di calcio che hanno la forma rappresentata dalla figura 250 si dicono cristalli in

Fig. 249. — Cristalli prismatici di ossalato di calcio, secondo Beale.

Fig. 250. — Cristalli in *sablier*.

sablier, ed alcune volte si osservano in depositi urinari. Anche l'acido urico può depositarsi con aspetto simile, ma i cristalli in *sablier* di acido urico si sciolgono prontamente nella potassa.

L'*urato acido di sodio* è quasi sempre amorfo, in granelli, di rado in cristalli; spesso costituisce in gran parte il deposito molto colorato che aderisce alle pareti del vaso e che si forma per raffreddamento dell'urina; queste urine sono molto colorate e acidissime. Se si agita un poco di urina col deposito in un tubo d'assaggio e si scalda, quasi sempre il deposito si scioglie completamente, per ritornare dopo raffreddamento.

Le urine lievemente acide o neutre possono dare depositi contenenti del fosfato bicalcico, in cristalli aghiformi riuniti a stella; questi cristalli si sciolgono nell'acido acetico come il fosfato neutro di calcio.

Fig. 251. — Fosfato acido di calcio.

Il *fosfato acido di calcio* si presenta in aghi incolori (fig. 251), spesso riuniti a pennello o a stella. Questi sedimenti sono rari. Si sciolgono nell'acido acetico senza effervescenza.

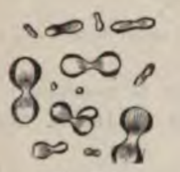


Fig. 252.

Fig. 253.

Fig. 254.
Figg. 252 a 254. — Fosfato di calcio.

Le figure 252, 253 e 254 rappresentano, secondo Hassal, diverse forme di fosfato di calcio cristallizzato quali si trovano alle volte nei depositi urinari.

Il *fosfato ammonico-magnesico* si riconosce subito alla forma caratteristica dei suoi cristalli prismatici (fig. 255) alle volte molto grossi, solubili nell'acido acetico; quasi sempre si trova insieme a fosfato di calcio: $Ca^3(PO^4)^2$ in granuli amorfi. La presenza del fosfato ammonico-magnesico indica che l'urina ha subito la fermentazione ammoniacale.

Il fosfato ammonico-magnesico è solubile nel fosfato acido di sodio formandosi del fosfato dimagnesico e del fosfato bisodico.

La figura 256 rappresenta un deposito urinario che contiene: *a* dell'urato di ammonio, *b* dei fermenti (*Bacterium tenuo* e *Micrococcus ureae*), *c* dei grossi cristalli di fosfato ammonico-magnesico.

Se l'urina deve l'alcalinità non all'ammoniaca fornisce dei depositi contenenti dei granuli di fosfato

Fig. 255. — Fosfato ammonico-magnesico.

Fig. 256. — Deposito urinario.

tricalcico, insieme a fosfato neutro di magnesio, solubili tuttedue nell'acido acetico; non si osservano cristalli di fosfato ammonico-magnesico.

Più di raro troviamo nei depositi urinari i *carbonati di calcio* e *di magnesio*, il *solfato di calcio*, la *cistina*, l'*indigotina*, la *tirosina*, la *colesterina*.

La tirosina fu trovata da Stadeler e Frerichs nell'urina di una donna affetta da atrofia acuta del fegato, in forma di sedimento cristallino giallo verdastro. Si formò il deposito dopo un po' di tempo ed aumentò quando l'urina fu concentrata. Raccolto su filtro ed esaurito con ammoniaca, da questa si ebbero dei cristalli con tutti i caratteri della tirosina.

Sui depositi di *leucina* v. pag. 280.

Il *carbonato di calcio* può trovarsi nei depositi di urine alcaline, in forma di granulazioni biancastre (fig. 257, *b*) che si sciolgono nell'acido cloridrico con effervescenza.

Alle volte può trovarsi anche del solfato di calcio che ha l'aspetto rappresentato nella figura 257, *a*.

Dalle *urine acide* si possono depositare:

Acido urico;
Urati di sodio e di potassio;
Ossalato di calcio;
Solfato di calcio;
Fosfato bicalcico;
Cistina;
Leucina e tirosina.

Fig. 257. — *a*) Solfato di calcio; *b*) Carbonato di calcio.

Fig. 258. — Sedimento urinario.

Dalle *urine alcaline:*

Fosfato di calcio: $Ca^3(PO^4)^2$;
Fosfato di magnesio: $Ca^3(PO^4)^2$;
Carbonati di calcio e di magnesio;
Fosfato ammonico-magnesico;
Urato di ammonio.

La figura 258 rappresenta un sedimento urinario con: *a* fermento, *b* urati amorfi, *c* cristalli di acido urico e *d* cristalli di ossalato calcare in forma di buste da lettere.

B) **Sedimenti organizzati.** — I sedimenti organizzati possono essere costituiti da: *cellule epiteliali, muco, pus, globuli sanguigni* e *coagulo fibrinoso, leucociti, spermatozoidi, cilindri urinari* o *cilindri epiteliali dei tubi di Bellini, sarcina ventricoli, funghi filiformi, infusori, funghi di varie specie, micrococcus ureae, bacilli, ecc.*

Fig. 259.

Fig. 260.

Figg. 259 e 260. — Cilindri urinari.

Senza entrare in minuti particolari e per non entrare in materia che non sia di nostra competenza ricorderemo solamente che per vedere bene i cilindri urinari e le cellule epiteliali è utile aggiungere al deposito un poco di soluzione di fucsina e del joduro di potassio jodurato per colorarli e renderli visibili.

I cilindri urinari (figg. 259 e 260) provengono dai reni ed indicano una affezione renale. Si distinguono: *a*) i *cilindri mucosi* che sono i più frequenti, si sciolgono rapidamente nell'acido acetico. Sono rappresentati dalla figura 259; alcuni sono trasparenti (*jalini*) e il jodo li colora in giallo, altri sono *granulosi*. Questi cilindri alle volte contengono dei

leucociti; *b*) i *cilindri colloidi o cerosi* (fig. 260, C) sono brillanti, giallastri, l'acido acetico non li scioglie e il jodo li colora in rosso o in bruno che passa al violetto coll'acido solforico; *c*) *cilindri epiteliali* (fig. 260, P) che provengono da disquammazione delle pareti dei tubi uriniferi e specialmente dei tubi belliniani.

Fig. 261. — Cellule epiteliali.

Le *cellule epiteliali* provengono dalla disquammazione delle pareti delle vie urinarie (fig. 261); anche nell'urina normale quasi sempre se ne trova qualcuna.

Fig. 262. — Corpuscoli sanguigni.

Quando l'urina contiene del pus vi si trovano dei leucociti più o meno degenerati; coll'acido acetico si gonfiano, perdono il loro aspetto granuloso e lasciano vedere il nucleo; cogli alcali si distruggono e già quando l'urina purulenta è entrata in fermentazione ammoniacale, si deposita aderente al vaso una massa amorfa mucilaginosa in cui non si possono più vedere globuli di pus.

La figura 262 rappresenta da una parte i globuli sanguigni non alterati e dall'altra i globuli nell'urina (ematuria), contratti, alterati, secondo che sono descritti da Beale.

Calcoli urinari.

Le condizioni di produzione dei calcoli nella vescica, nei reni, ecc., sono le stesse che la produzione dei sedimenti, ma nel caso dei calcoli la solidificazione della materia salina, insolubile o poco solubile, ha luogo per cristallizzazione attorno a un nucleo solido deposto nelle vie urinarie; o naturalmente, come nel caso di un piccolo coagulo sanguigno, di un poco di muco, ecc., oppure artificialmente, per qualche frammento di sostanza introdotto nella vescica. L'accrescimento del calcolo quasi sempre ha luogo per strati concentrici visibili in una sezione trasversa del calcolo. Alcune volte questi strati sono separati gli uni dagli altri da un sottilissimo strato di materia organica, quale muco, che serve a tenere saldati insieme i vari strati.

Quasi sempre i calcoli sono costituiti essenzialmente da una sostanza che vi è in molta prevalenza quale l'ossalato calcare, il fosfato tricalcico, la cistina, gli urati acidi, ecc.; di rado si hanno calcoli misti cioè costituiti da strati alterni di diverse sostanze. Alle volte sono costituiti da un grosso nucleo ad esempio di xantina e all'esterno di un grosso strato di fosfato calcare.

I calcoli possono essere più o meno pesanti, duri o teneri. I calcoli di ossalato di calcio sono i più duri ed i più pesanti; i più leggieri ed i più friabili sono quelli a base di fosfati terrosi.

Rispetto al modo di comportarsi dei calcoli all'azione del calore si possono dividere in tre gruppi:

1) *Calcoli o concrezioni non combustibili* (costituiti unicamente da materia minerale): Fosfato ammonico-magnesico, fosfato di calcio, fosfato di magnesio, carbonato di calcio e di magnesio, traccie di cloruri e di solfati alcalini.

2) *Calcoli o concrezioni interamente combustibili* (costituiti unicamente da sostanze organiche): Acido urico, urato ammonico, xantina, cistina, colesterina, pigmenti biliari, coaguli fibrinosi, acidi biliari.

3) *Calcoli o concrezioni parzialmente combustibili* (mescolanza di sostanze minerali e di sostanze organiche): Urato sodico, potassico e calcico; ossalato di calcio e tutte le sostanze organiche nominate precedentemente quando siano mescolate con quelle dell'1).

Di rado o quasi mai si trovano calcoli che non lascino affatto un residuo minerale quando sono bruciati su lamina di platino, e perciò alcuni dividono i calcoli in due gruppi: 1) *calcoli che lasciano un debole residuo dopo calcinazione*, e 2) *calcoli che lasciano un abbondante residuo dopo calcinazione*.

Per l'analisi dei calcoli bisogna prima ridurli in polvere fina entro mortaio. Poi se ne prende una piccola porzione e si scalda su lamina di platino: se non si ha annerimento è segno che il calcolo è costituito unicamente da sostanza minerale, se annerisce e poi brucia completamente è segno che è costituito unicamente da materia organica, infine se annerisce e poi dopo riscaldamento lascia un residuo fisso vuol dire che è costituito da materia minerale mescolata con materia organica.

I principali tipi di calcoli urinari sono i seguenti:

1° Urici;
2° Fosfatici;
3° Morari o di ossalato;
4° Cistici.

1) *Calcoli urici.* — I calcoli urici o di urati acidi hanno generalmente forma ovoide. La fig. 263 rappresenta la sezione di un grosso calcolo urico a strati concentrici, che ha un nocciolo di ossalato di calcio.

Fig. 263. — Calcoli di acido urico con nucleo di ossalato di calcio.

Fig. 264. — Calcoli con nuclei multipli.

Questi calcoli hanno superficie spesso liscia ma alle volte rugosa o mammellonata; spesso hanno color bruno o rosso bruno; alcuni di questi calcoli hanno la parte centrale perfettamente bianca formata da acido urico. Spesso sono duri e compatti e non si possono schiacciare fra le dita. Alle volte sono ricoperti da uno strato di fosfato.

I calcoli urici sono assai frequenti, il quarto circa dei calcoli vescicali. Tagliati per traverso dimostrano struttura cristallina e strati concentrici generalmente di colore diverso. Un poco della polvere trattata con acqua bollente si scioglie in gran parte. Possono contenere acido urico libero, urati acidi di potassio, sodio, calcio e magnesio.

I calcoli urici dànno la reazione della muresside.

La figura 264 rappresenta un grosso calcolo (della collezione del Dott. Leroy) con tre noccioli a strati concentrici, costituito in gran parte di acido urico.

2) *Calcoli fosfatici.* — Questi calcoli sono costituiti da fosfato di calcio e da fosfato ammonico-magnesico. Di raro contengono solamente fosfato di calcio. Sono molto grossi, a superficie liscia, poco colorati, hanno frattura terrosa, bianca o grigiastra. Scaldati bruciano in piccola parte e dànno un abbondante residuo bianco. La loro polvere è giallognola, solubile negli acidi, insolubile negli alcali. Se nel calcolo predomina il fosfato ammonico-magnesico la struttura è cristallina, si sciolgono facilmente nell'acido acetico e trattati con potassa o anche solamente calcinati sviluppano ammoniaca.

Le figure 265 e 266 rappresentano dei calcoli fosfatici, la figura 265 calcolo di fosfato con nocciolo di acido urico e strati concentrici, e la figura 266 calcolo di fosfato con nocciolo di ossalato calcare e senza strati concentrici.

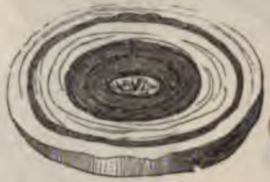


Fig. 265. — Calcolo di fosfato con nucleo di acido urico.

Fig. 266. Calcolo di fosfato e acido urico con nucleo di ossalato calcare.

Fig. 267.

Fig. 268.

Figg. 267 e 268. — Calcoli morari di ossalato di calcio.

Questi calcoli si formano in urine alcaline. L'uso di bevande acide, come ad esempio le limonate solforica o cloridrica, è utile in questi casi.

3) *Calcoli di ossalato di calcio o calcoli morari.* — Questi calcoli sono detti *calcoli morari* perchè alla superficie sono molto rugosi come il frutto del gelso o moro; constano essenzialmente di ossalato di calcio, sono assai compatti ed i cristalli di ossalato sono cementati da materia organica. Questi calcoli producono molto dolore; la loro superficie alle volte ha delle vere punte cristalline; irritano la vescica e dànno luogo a urine sanguinolenti ed essi stessi rimangono impregnati di materia rossa sanguigna.

La figura 267 rappresenta un grosso calcolo morario, estratto ad un uomo di 45 anni; è ridotto a $^2/_3$ mediante fotografia: pesava 46 grammi (Beale).

Un altro bel calcolo è quello della figura 268, la cui superficie era di color bruno pallido ricoperta di tubercoletti più piccoli che d'ordinario.

Questi calcoli sono insolubili nell'acido acetico; calcinati lasciano un residuo di carbonato di calcio

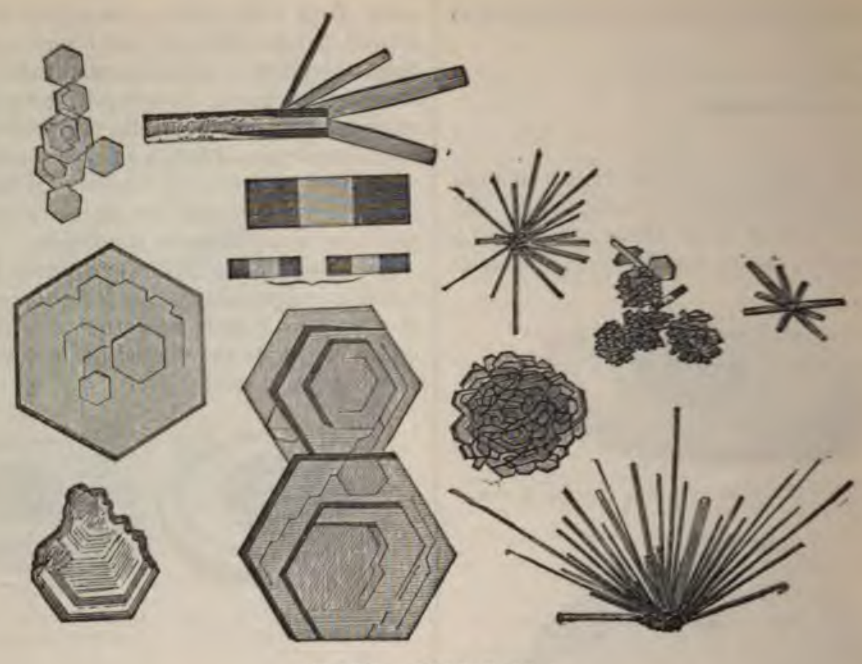


Fig. 269. — Cristalli di cistina.

solubile con effervescenza nell'acido cloridrico e la soluzione cloridrica dà le reazioni di sali calcari.

4) *Calcoli xantinici o di xantina.* — Sono calcoli rari. Il calcolo esaminato da Marcet (1) e nel quale scoprì la *xantina* aveva color cannella e struttura lamellare. Liebig e Wöhler analizzarono un calcolo di xantina che pesava gr. 18-20. Hoppe-Seyler analizzò un calcolo che conteneva 97-98 % di xantina, senza traccie di ipoxantina.

Assai notevole è un calcolo xantinico estratto dalla vescica di un giovane di 15 anni. Aveva un nocciolo largo mm. 20 e lungo mm. 38 formato da strati concentrici di xantina alternativamente color lilla bruno e lilla chiaro, strati che si sfaldavano facilmente; questo grosso nucleo era ravvolto da uno strato grosso mm. 5-8 costituito da fosfato di calcio, fosfato ammonico-magnesico e poco carbonato di calcio. Questo grosso calcolo pesava grammi 58.

5) *Calcoli di cistina.* — I calcoli di cistina sono molto rari. La cistina fu scoperta da Wollaston nel 1805 in un calcolo e le diede il nome di *ossido cistico* od *ossido calcoloso;* Berzelius la denominò poi *cistina*. I calcoli di cistina non sono formati da strati concentrici. Sono molli, leggieri, di colore giallo al verde pallido. Bruciano quasi senza lasciar residuo. Polverizzati, ed esaminata la polvere col microscopio si vede che essa è costituita da lamine esagonali. Le figure 269 e 270 rappresentano i cristalli lamellari della polvere che si ottiene raschiando i calcoli di cistina, secondo le osservazioni di Robin e Verdeil.

Questi calcoli sono quasi sempre regolarmente rotondi, assai piccoli e se ne possono trovare molti

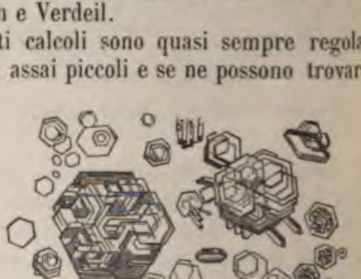


Fig. 270. — Cristalli di cistina.

contemporaneamente nella vescica; però Ultzmann ne ha trovato uno grosso che pesa gr. 45, e un altro fu trovato da Beneke e pesava gr. 53.

Questi calcoli sono teneri, intaccabili dall'unghia, cedono facilmente ai processi di *litotrizia*.

Quasi sempre constano di cistina pura, ma alle volte hanno un nucleo di acido urico; come alle volte l'acido urico in istrati può ravvolgere un nucleo

(1) L'interessante Memoria del Dr Marcet (2a ed., 1 vol. in-8° di 194 pag.) sui calcoli in generale: *Essai sur l'histoire chimique et le traitment médical des concretions calculeuses,* in cui descrive per la prima volta la xantina, trovasi riassunto negli *Annales de Chim. et de Phys.* (2), 1820, vol. XIII, pag. 14.

li cistina. Possono contenere anche del fosfato di :alcio e dell'ossalato di calcio.

Le urine da cistinuria subiscono facilmente la fer- nentazione ammoniacale.

La presenza della cistina nell'urina è correlativa uasi sempre alla presenza delle *diamine*.

La *cistina:* $C^6H^{12}N^2S^2O^4$ è una sostanza solforata he allo stato fisiologico si trova di raro nell'orga- ismo; fu trovata nei reni di bue. Secondo Virchow Cloetta si trova nel fegato ed in grande quantità n casi di atrofia gialla acuta, per cui comparisce elle urine. Nei sedimenti urinari se ne trovò 0,50- ,1 %. La sua composizione fu stabilita da Thaulow da Malaguti.

Cristallizza in lamine esagonali (figg. 269 e 270) ncolori, solubili nell'ammoniaca, negli alcali e negli cidi; dalla soluzione nell'ammoniaca o nella potassa riprecipitata dall'acido acetico. È insolubile nel- acqua e nell'alcol. Scaldata manda odore agliaceo d i suoi vapori bruciano con fiamma verdastra. Fatta ollire cogli alcali si decompone dando un solfuro lcalino, e acidulando il liquido con HCl, si sviluppa ell'acido solfidrico. È attiva, $[\alpha]_D = -205°,9$ n soluzione cloridrica.

La soluzione alcalina di cistina trattata con una occia di soluzione di nitroprussiato sodico si colora n violetto. La sua soluzione alcalina scaldata con cetato di piombo dà un precipitato nero di solfuro li piombo.

La cistina sembra un derivato dell'acido piruvico:

$$\begin{array}{l} CH^3 - C{<}^{NH^2}_{COOH} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad S^2 \\ \qquad\quad | \\ CH^3 - C{<}^{COOH}_{NH^2}. \end{array}$$

Coll'acido nitroso infatti dà acido piruvico. Con inco ed acido cloridrico dà la *cisteina:* $C^3H^7NSO^2$.

I calcoli di cistina scaldati su lamina di platino ànno fiamma turchiniccia svolgendo odore d'aglio.

Una porzione della polvere trattata con ammo- iaca si scioglie ed il filtrato lasciato evaporare ab- andona la cistina in lamine (fig. 270). Una porzione ciolta in potassa o soda darà un precipitato col- acido acetico.

Se si scalda un poco della polvere del calcolo con oluzione di acetato di piombo nella potassa caustica liquido annerisce per formazione di solfuro di iombo (Liebig).

6) *Calcoli vari*. — I calcoli di *carbonati terrosi* he sono frequenti negli erbivori sono rarissimi nel- uomo. Nei calcoli fosfatici si trova spesso del carbo- ato di calcio. I calcoli di *colesterina* sono molto rari.

Si conoscono dei calcoli *misti* formati cioè di strati successivi di sostanze diverse quali: ossalato di calcio, acido urico e fosfati terrosi; oppure fo- sfati con xantina o fosfati con cistina.

Harley afferma che i calcoli di *ossalato di calcio* e di *fosfato di calcio* sono le due forme più comuni di calcoli nei distretti ove le acque contengono più sali calcari (1).

Fourcroy e Vauquelin analizzarono un calcolo che conteneva 66 % di *silice* e 34 % di materia ani- male; si trovò della silice in un deposito sabbioso evacuato da una donna.

Non si hanno statistiche esatte nè numerose sulla natura dei vari calcoli; però abbiamo raccolto le no- tizie seguenti:

Secondo Dickinson nel Museo Patologico di Londra sono raccolti i calcoli seguenti:

		Calcoli semplici (composiz. uniforme)	Calcoli composti (composiz. a strati div.)	
Acido urico		21	19	
Urati		3	12	
Ossalato di calcio . . .	a base di sali calcari = 26	11	25	a base di sali calcari = 61
Fosfato di calcio . . .		3	13	
» ammonio-magnesico		2	5	
Fosfati misti		9	11	
Carbonato di calcio . . .		1	7	
Cistina		2	0	
		52	92	

La percentuale ricavata da 600 calcoli analizzati da Fourcroy e Vauquelin è la seguente: su 100 calcoli:

20 % di *ossalato di calcio*
11 » misti con *fosfato di calcio* e *urato*
10 » » *fosfato di calcio* + *ossalato di calcio*, ecc.
5 » » *ossalato* + acido urico
4,5 » acido urico + *fosfati terrosi*
2,5 » ossalato di calcio + fosfato di calcio (puri)
2,5 » fosfato di calcio e di magnesio
55,5 % a base di sali calcari.

Il metodo seguente è quello dato da Hoppe-Seyler nel suo *Handbuch d. physiolog. u. pat. Chemischen Analyse* per l'analisi qualitativa dei depositi urinari e delle concrezioni delle vie urinarie.

Su lamina di platino si scalda un poco della so- stanza; se questa non annerisce si procede come nell'analisi delle sostanze inorganiche. Se la so- stanza si carbonizza si nota se lascia o no un re- siduo fisso.

1) Dopo questo saggio preliminare si riduce in polvere fina una porzione più considerevole del de- posito, del calcolo, della renella o sabbia, ecc., si fa bollire in acqua, si lascia digerire per qualche

(1) *De l'Urine et de ses altérations pathologiques*, pag. 203.

tempo, si filtra a caldo e si lava con acqua calda. Si evapora il liquido filtrato a b. m. e lo si lascia per un po' di tempo in un ambiente fresco.

L'estratto acquoso può contenere urati alcalini, acido urico libero, un po' di fosfato ammonico-magnesico, solfato di calcio e tirosina (questa sostanza, è vero, non compare mai nelle concrezioni, ma sempre nei depositi molli). Lasciando a sè questa soluzione acquosa o evaporandola, i diversi composti si separano quasi interamente sotto forma di cristalli.

Si può anche non ottenere deposito cristallino; in questo caso, si evapora anzitutto una certa quantità del liquido per esaminare se essa contenga o no una sostanza in soluzione. Quando si ottiene sulla lama di platino un residuo che si carbonizza al rosso scuro, si procede assolutamente come se si fosse prodotto fin da principio il deposito cristallino; cioè si aggiunge al liquido (nel quale il precipitato cristallino ha potuto depositarsi e senza prima filtrare) un poco d'acido cloridrico, e si lascia riposare per qualche ora (1). Si ottiene in questo modo un deposito cristallino d'acido urico, mentre il fosfato ammonico-magnesico e la tirosina restano sciolti. Si caratterizza l'acido urico per mezzo della reazione della muresside e il liquido filtrato è diviso in due parti.

La prima è trattata col cloruro di platino e lasciata riposare per qualche tempo.

La seconda è evaporata a secchezza al b. m. e ripresa con ammoniaca. Si sciolgono in questo modo la tirosina ed i cloruri di potassio e di sodio, mentre il fosfato ammonico-magnesico e il solfato di calcio restano insolubili. Si filtra: una parte del liquido è esaminata allo spettroscopio per tentare di caratterizzare l'uno o l'altro dei metalli alcalini; mentre l'altra è trattata secondo le reazioni per riconoscere la *tirosina* (Piria e Hoffmann).

Infine, il residuo insolubile nell'ammoniaca è sciolto nell'acido nitrico. Una parte di questo liquido serve alla ricerca dell'*acido solforico*, e a questo scopo vi si aggiunge cloruro di bario; mentre l'altra è mescolata con un po' di molibdato ammonico per determinare la presenza probabile dell'acido fosforico.

2) La prima parte della soluzione cloridrica trattata col cloruro di platino, può dar luogo, sia immediatamente, sia dopo un certo tempo, ad un precipitato giallo di cloroplatinato di potassio o di ammonio. Si filtra questo precipitato, o meglio ancora si decanta, si lava con alcol e si secca a 100°. Si scalda questo deposito in un piccolo tubo di vetro, direttamente sulla fiamma. Se esso è costituito da cloroplatinato di ammonio, si nota che le pareti raffreddate del tubo si rivestono di un deposito cristallino di sale ammonico; questo indica la presenza dell'ammoniaca nel liquido analizzato.

3) Il residuo insolubile nell'acqua bollente (1°) è ripreso con acido cloridrico in un bicchiere a fondo piatto; se si produce uno sviluppo tumultuoso di gas, è indizio della presenza d'un carbonato nel residuo. La soluzione acida può contenere calcio, magnesio, ossido di ferro, acido fosforico, acido ossalico, ammoniaca, cistina, traccie di muco e di materie albuminoidi: può rimanere poi un residuo insolubile (10°). La soluzione cloridrica è divisa in due parti ineguali A e B.

4) La più piccola (A) è evaporata a b. m., poi trattata con tetracloruro di platino e lasciata in riposo. Se il liquido contiene un sale ammoniacale, si ottiene, o immediatamente o dopo un certo tempo, un precipitato cristallino giallo di cloroplatinato di ammonio di cui si verificano i caratteri operando come più sopra fu detto (2°).

5) La parte maggiore (B) è soprasaturata con ammoniaca, poi lasciata in riposo per qualche tempo. Si può, in presenza di questo reattivo, ottenere un precipitato (D) che contiene gli acidi fosforico e ossalico, come pure calce, magnesia e ossido di ferro. Ma se il liquido non s'intorbida (C), può contenere calce, magnesia e cistina. Si filtra il più rapidamente possibile al riparo dall'aria, si lava il residuo con acqua bollita, mescolata a un po' di ammoniaca.

6) Una parte della soluzione (C) è trattata con ossalato ammonico, allo scopo di svelare la presenza del calcio (che poteva trovarsi nei depositi sotto forma di carbonato); dopo separazione dell'ossalato di calcio si aggiunge al liquido fosfato di sodio per ricercare il magnesio. Un'altra parte della soluzione (C) è evaporata a b. m., poi trattata con acido acetico. Nel caso in cui si formi un precipitato, può essere attribuito alla *cistina;* ma la *xantina* presenta lo stesso carattere. Bisogna dunque, perchè le ricerche non siano ambigue, determinare i caratteri di questi due composti.

7) Il precipitato D deve essere raccolto in un bicchiere a fondo piatto e trattato con acido acetico in eccesso. Una parte F del precipitato si scioglie e un'altra E resta insolubile; questa può essere costituita da ossalato di calcio e da fosfato di ferro.

8) La parte insolubile E è gettata sul filtro, lavata con acqua, evaporata in un piccolo crogiuolo di porcellana, calcinata, poi trattata, dopo raffreddamento, con acido acetico. Se il residuo si scioglie tutto o in parte con effervescenza, se dopo filtrazione, ove occorra, si ottiene coll'ossalato ammonico un precipitato cristallino, si ha la certezza che la calce

(1) Spesso è necessario lasciar riposare per 24 ore, specialmente quando non si opera che su piccole quantità di materia.

esisteva nel deposito urinario sotto forma di *ossalato*. La parte insolubile nell'acido acetico si scioglie nell'acido cloridrico. Si aggiunge acqua, poi cianuro giallo. Se si forma un precipitato azzurro, vuol dire che il *ferro* era contenuto nel sedimento allo stato di fosfato.

9) La parte solubile F è trattata con ossalato ammonico in eccesso, per precipitare tutto il calcio. Si fa bollire il precipitato col liquido, si filtra, si aggiunge al liquido filtrato ammoniaca in eccesso, poi si lascia riposare per qualche ora. Se coll'ossalato ammonico si ottiene un precipitato, questo indica la presenza del fosfato di calcio nel calcolo; ma se dopo filtrazione di questo composto insolubile, l'ammoniaca produce nel liquido filtrato un precipitato cristallino, si deve attribuirlo alla presenza di *fosfato di magnesio*.

10) I composti insolubili nell'acido cloridrico non possono essere che acido urico, xantina, muco, silice o detriti di corpi organici come cellule epiteliali o altre materie analoghe interposte nel calcolo. Si separa l'acido urico dalla xantina coll'ammoniaca caustica. Il residuo insolubile serve alla reazione della muresside, mentre la soluzione ammoniacale serve a riconoscere la xantina. Calcinando il residuo insolubile nell'ammoniaca, si ottiene la silice.

L'analisi qualitativa delle concrezioni urinarie può essere eseguita seguendo il metodo, poco diverso dal precedente, riassunto da Spaeth nella Tabella a pagina seguente.

Bibliografia. — Per tutto ciò che riguarda l'urina e la sua analisi si possono consultare le Opere seguenti, oltre i Trattati generali di Zoochimica:

Neubauer e Vogel, *De l'Urine et des sédiments urinaires.*

Enciclopedia di Chimica, vol. X; *Suppl. e Compl.*, vol. III, art. *Urina* di Albertoni; *Supplem. Ann.*, vol. III, altro articolo di P. Albertoni, e vol. XI, pag. 410 e XII, pag. 25, articoli di Cavallero.

Salkowski e Leube, *Die Lehre vom Harn*, Berlin 1882.

P. Yvon, *Manuel clinique de l'analyse des urines*, 1896.

Hammarsten, *Lehrb. d. physiol. Chem.*

Garnier, *Chimie des liquides et des tissus de l'organisme* (*Encyclop. Fremy*, 1896).

C. Vieillard, *L'Urine Humaine*, 1897.

E. Spaeth, *Die chemische u. mikroskopische Unters. des Harnes*, 1897.

Golding Bird, *De l'Urine et des dépots urinaires*, 1861.

S. Beale, *De l'Urine, des dépots urinaires et des calculs*, Paris 1865.

G. Harley, *De l'Urine et de ses altérations pathologiques*, 1875.

A. Rabuteau, *Éléments d'Urologie ou analyse des urines*, 1875.

V.

CONCREZIONI ANIMALI O CONCREZIONI IN GENERALE

Si dà questo nome a quei prodotti solidi che si trovano nei tessuti o si sviluppano nelle articolazioni o nei condotti o serbatoi dei liquidi glandolari od escrementizi. In generale le concrezioni sono formate dall'ispessimento e disseccazione dei prodotti o di alcuni dei prodotti delle secrezioni (acidi della bile, colesterina, materie coloranti della bile, ecc.) oppure da prodotti organici di disassimilazione (acido urico, urati, xantina, cistina, ecc.). Quando all'atto della loro formazione concorrono delle materie minerali in prevalenza allora le concrezioni diventano dure quasi come pietre e diconsi *calcoli*. I veri *calcoli* si trovano nei serbatoi o nei condotti delle secrezioni ed escrezioni (calcoli urinari, intestinali, rinoliti, ecc.).

L'aspetto delle concrezioni è molto diverso secondo i casi: possono essere bianche, giallastre, verdi, rosse, ecc., oppure a superficie liscia o rugosa. Le concrezioni della vescica biliare e della vescica urinaria possono essere molto grosse.

In generale le concrezioni sono costituite da strati concentrici con un nucleo di composizione chimica diversa da quella degli strati; si sono trovati dei calcoli con differenti serie di stratificazioni concentriche attorno a più nuclei diversi.

La parte centrale, o nucleo, è alle volte molto grossa.

I componenti le concrezioni sono assai numerosi: acido urico e urati, cistina, xantina, acidi della bile, materie coloranti, fosfati di calcio e di magnesio, carbonati di calcio e di magnesio, ipoxantina, guanina, muco, fibrina, albumina, colesterina, grassi, ecc. Le principali concrezioni o calcoli sono descritti in: *calcoli urinari* (urina), *calcoli biliari* (bile), *calcoli intestinali* (succo intestinale, pag. 380), *calcoli salivari* (saliva), *concrezioni pancreatiche* (succo pancreatico, pag. 373).

Diamo qui la composizione di alcune concrezioni o calcoli che non troveranno posto in articoli speciali.

Calcoli polmonari. — Constano generalmente di fosfato e carbonato di calcio, con grasso e muco. Gorup-Besanez dà la composizione seguente di un calcolo polmonare:

Fosfato e carbonato di calcio	50,37
Muco	32,46
Grasso	17,17
Sali solubili	traccie

Si scalda un poco della sostanza in polvere, su lamina di platino:

Non lascia residuo, o piccolissimo e la sostanza brucia quasi tutta: il calcolo consta quasi unicamente di sostanza organica; allora può contenere: acido urico, urato di ammonio, cistina, xantina, sostanze albuminoidi, indaco, grassi (urostealite). Si tiene conto delle osservazioni seguenti:

1) Brucia senza fiamma e manda vapori alcalini e odore di acido cianidrico: **acido urico, urato di ammonio** o **xantina.**

2) Brucia con fiamma azzurrastra e manda odore di gas solforoso: **cistina.**

3) Brucia con fiamma giallastra e manda odore di corno od unghia bruciata: **materie albuminoidi.**

4) Manda vapori violetti e dà sublimato bruno-nero che si scioglie nel cloroformio e solfuro di carbonio: **indaco.**

5) Fonde, sviluppa odore simile al benzoino, è solubile negli alcali e nell'etere: **urostealite** (1).

Un poco della polvere del calcolo si tratta in cassula con acido nitrico e si evapora; il residuo dà:

- coll'ammoniaca un color rosso porpora: **acido urico** o **urato di ammonio:**
  - la sostanza primitiva con potassa a freddo dà ammoniaca: **urato di ammonio;**
- il residuo è giallo e coll'ammoniaca non si colora, ma colla potassa si colora in rosso: **xantina;**
- nè coll'ammoniaca nè colla potassa non si colora. La sostanza primitiva si scioglie in ammoniaca da cui per evaporazione si ha in lamine esagonali: **cistina.**

(1) Nome dato da Heller (1845) ad una sostanza molle grassosa trovata in un calcolo; si considerò come un acido e si disse anche *acido liturico.*

Il calcolo non brucia o lascia un residuo abbondantissimo:
Si fa bollire la sostanza in polvere con acqua e si lava bene con acqua il residuo:

Nel filtrato si cerca: gli urati di calcio, potassio e magnesio con traccie di fosfato ammonico-magnesico:

Si evapora un poco del filtrato su lamina di platino, si calcina e si osserva se lascia residuo. In altra porzione sciolta a caldo si versa HCl e si lascia a sè, si avrà **acido urico** che si caratterizza colla reazione della muresside: il filtrato si divide in tre parti:

1) Una si evapora a secco, si tratta con ammoniaca e si filtra; nel filtrato si cerca il **K** e **Na** e nel residuo il fosfato ammonico-magnesico. In questo si cerca l'acido fosforico col molibdato ammonico e acido nitrico.

2) Trattasi con cloruro platinico; dopo alcune ore la formazione di un precipitato giallo indica **K** o **ammonio;** si raccoglie, si secca e si scalda in tubo; si avrà ammoniaca e sublimato di cloruro di ammonio e residuo di platino puro se era cloroplatinato di ammonio, oppure darà un residuo contenente platino e cloruro potassico che colora la fiamma.

3) Alla terza parte si aggiunge dell'ammoniaca, poi ossalato di ammonio e si avrà ossalato di calcio = **calcio.** Nel filtrato col fosfato di sodio si cerca il **magnesio.**

Il residuo raccolto su filtro può contenere: ossalato di calcio, carbonato di calcio, fosfato ammonico-magnesico, fosfato di calcio e corpi organici. Si tratta con acido cloridrico. Effervescenza indica i **carbonati.** Si divide la soluzione cloridrica in 2 parti:

1) Una piccola porzione si tratta con cloruro platinico e se vi è **ammoniaca** si avrà precipitato giallo.

2) La maggior parte si alcalinizza con ammoniaca e si raccoglie il precipitato che potrà contenere gli acidi **ossalico** e **fosforico** combinati col **calcio, magnesio** e **ferro.** La soluzione può contenere **calcio** e **magnesio** (che erano allo stato di carbonato) e si cercano come fu già detto.

Il precipitato ottenuto coll'ammoniaca si tratta con acido acetico; se tutto non si scioglie può contenere dell'**ossalato di calcio** e del **fosfato di ferro.** La parte insolubile si calcina in un crogiuolo, si tratta con acido acetico diluito e nella soluzione si cerca il calcio coll'ossalato di ammonio. Se si ha un precipitato bianco è segno che il calcolo conteneva **ossalato di calcio.** Ciò che non si sciolse nell'acido acetico della parte calcinata potrà contenere del **fosfato di ferro,** si scioglie in acido cloridrico e si saggia col ferrocianuro di potassio.

Nella parte primitiva solubile nell'acido acetico (separata dal fosfato di ferro e dall'ossalato calcare) si cerca il **calcio** coll'ossalato di ammonio, si scalda se si ottiene un precipitato, si filtra l'ossalato calcare, e si alcalinizza il filtrato e si avrà un precipitato di fosfato di magnesio e fosfato di calcio. Se in origine si è trovato dell'ammoniaca è indizio che il calcolo conteneva **fosfato ammonico-magnesico.**

La parte insolubile nell'acido cloridrico può contenere **silice,** che si cerca con un saggio al cannello.

Un calcolo della *trachea* ed uno delle *tonsille* **contenevano:**

Tonsille.

Acqua	25,0
Muco	12,5
Fosfato di calcio	50,0
Carbonato di calcio	12,5

Trachea.

Materie animali	27,5
Fosfato di calcio	60,4
Carbonato di magnesio	12,1

Concrezioni dei muscoli e della carne. — volta nelle carni, e specialmente in quelle di ma conservate, come ad esempio i prosciutti, si t vano delle concrezioni biancastre che somiglia a trichine calcificate e che invece sono costitu quasi totalmente da carbonato di calcio crista lizzato. Trattate con acido solforico sviluppar CO^2 e dànno i cristalli caratteristici di solfato c calcio.

Talora queste concrezioni sono costituite da gua nina, che si riconosce ai caratteri descritti a pag. 296.

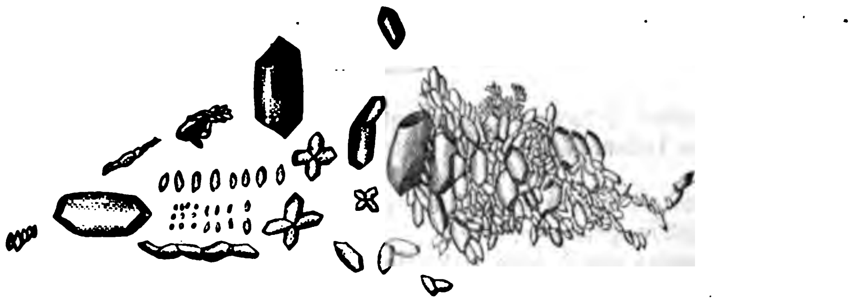


Fig. 271. — Otoliti di carbonato di calcio.

Berlioz e Lépinois analizzarono recentemente una concrezione amigdalica (tonsille) grossa come una nocciola, bianca, a superficie liscia ed aveva una piccola cavità (I); un altro calcolo simile era stato analizzato da Deningès:

	I.	II.
Acqua	3,90	8,70
Materie organiche	19,00	16,25
Fosfato di calcio	48,76	66,80
» di magnesio	22,88	4,25
Carbonato di calcio	5,46	4,10
Ferro	traccie	traccie

Concrezioni artritiche. — Queste concrezioni si licono anche *tofaciche;* sono dure, bianche e si ormano attorno alle articolazioni, specialmente nei ottosi. Generalmente constano di acido urico, rati acidi, come ad esempio la seguente, secondo Vurtzer, che crediamo poco esatta:

Acqua	10,3
Cloruro potassico	2,2
Acido urico	20,0
Materia animale	19,5
Soda	20,0
Calce	10,0
Cloruro di sodio	18,0

n un calcolo di un gottoso, formatosi nell'artico- one del ginocchio, Marchand (1842) trovò:

Urato sodico	34,20
» calcico	2,12
Carbonato ammonico	7,86
Cloruro di sodio	14,12
Materie animali	32,53
Acqua	6,80
Perdite	2,37

od anche da cristalli di stearina e palmitina (margarina).

La guanina abbonda nelle concrezioni artritiche del maiale.

Calcoli nel vomito. — Qualche volta si è trovato nelle materie vomitate dei calcoli che possono provenire ad esempio dalla cistifellea.

Si riconoscono in essi i costituenti della bile, la colesterina, ecc.

Otoliti. — Sono concrezioni che si formano nell'interno dell'orecchio.

La figura 271 rappresenta i cristalli di carbonato di calcio che formano l'*otoconia* nell'uomo (Robin e Verdeil), talora isolati, talora riuniti. Sono simili in tutti i mammiferi. Breschet diede il nome di *otoliti* alle concrezioni calcaree che si trovano nell'orecchio interno dei pesci.

Le otoliti contengono 745-795 $^0/_{00}$ di materia minerale formata quasi unicamente di carbonato di calcio cristallizzato; la sostanza organica è simile alla mucina.

La figura 271 rappresenta varie forme di otoliti, alcune delle quali molto grosse, altre assai piccole.

Rinoliti o concrezioni nasali. — Sono concrezioni o calcoli che si trovano alle volte nelle cavità nasali. Alle volte sono di color bruno giallastro, con superficie liscia o rigata, macchiati di sangue, ecc.

In 4 calcoli nasali Berlioz (1891) trovò:

	1	2	3	4
	gr.	gr.	gr.	gr.
Peso dei rinoliti	3,75	1,34	0,03	0,95
Contenevano in 100 *p.:*			?	
Acqua	5,80	5,10	4,00	6,90
Materie organiche . . .	16,60	18,20	16,00	18,10
Fosfato di calcio	62,02	60,61	61,40	47,63
» di maguesio . .	5,08	6,28	3,93	6,68
Carbonato di calcio . .	10,50	9,81	14,67	20,69
Traccie di ferro	dubbie	apprezzabili	dubbie	apprezzabili

Concrezioni lacrimali. — Sono estremamente rare. Si formano nei condotti escretori delle glandole lacrimali. Sono assai piccole. Una era costituita da fosfato di calcio con poco carbonato.

Analisi delle concrezioni. — I metodi che abbiamo già dato per l'analisi dei calcoli urinari e biliari possono servire per l'analisi in generale di tutte le concrezioni. Sarà sempre utile però, prima di far l'analisi chimica, esaminare al microscopio una porzioncina della concrezione.

Riguardo l'analisi quantitativa delle concrezioni rimandiamo alla già citata opera di Hoppe-Seyler.

Queste brevi Nozioni di Zoochimica sono tratte dai miei appunti per Lezioni e non hanno la pretesa di essere complete.

Alcune parti sono più sviluppate di altre e ciò secondo i bisogni dell'insegnamento.

Anche l'ordinamento non è forse esattamente quello che avrei adottato per un Trattato di Chimica biologica; ma in fondo ciò ha poca importanza.

Per le questioni più salienti, ho creduto utile citare, occorrendo, le Memorie originali. Forse si potranno trovare non affatto necessari alcuni ricordi dei vecchi lavori di Zoochimica che non hanno più se non un'importanza storica, perchè, come già disse Liebig, alcune delle analisi della bile, dell'urina, ecc. oggi non servono quasi più a nulla. Però ho voluto ricordare i lavori di molti dei vecchi illustri chimici, non solo per le idee buone che spesso vi si trovano e perchè molte delle esperienze e delle ricerche fatte sono fondamentali, classiche, e sulle quali posa in gran parte l'edificio moderno della Chimica applicata agli organismi, ma anche per la gratitudine che si deve avere verso coloro che aprirono le vie alle ricerche moderne.

Dovrebbe ora alla Parte II fare seguito la Parte III; questa comprenderebbe argomenti assai importanti, quali la respirazione, l'alimentazione, il ricambio materiale, lo studio delle trasformazioni che avvengono entro l'organismo, l'assimilazione e la disassimilazione, e le leggi dei fenomeni fisico-chimici che si compiono nell'organismo. Dei fenomeni fermentativi, che si connettono strettamente colle principali trasformazioni che avvengono nell'organismo, ho appena fatto a pag. 263 un cenno breve, ma sufficiente per farne rilevare l'importanza. È collo studio esatto e profondo di queste reazioni fermentative che si chiariranno molti problemi riguardanti la Zoochimica. Importantissimo è questo studio per le reazioni che avvengono entro le cellule e che hanno luogo senza la presenza di ossigeno; ma sulle quali vi sono ancora tante incertezze.

Tutta questa parte è senza dubbio molto vasta e bellissima, ma di essa non è mio còmpito trattare ora, stante la natura dell'Opera.

I. Guareschi.

NOZIONI

DI

ANALISI CHIMICA TOSSICOLOGICA

NOZIONI

DI

ANALISI CHIMICA TOSSICOLOGICA [1]

GENERALITÀ

La Tossicologia (2) è quella scienza applicata che ha per iscopo lo studio delle sostanze venefiche, specialmente in riguardo alla loro azione sull'organismo animale e in rapporto al veneficio; l'analisi chimica tossicologica è quella parte dell'analisi chimica che ha per principale scopo lo studio dei processi chimici che servono a svelare le sostanze venefiche.

Secondo Orfila (3), che alcuni considerano come il fondatore della Tossicologia, si deve intendere per *veleno* ogni sostanza che in *piccola dose* presa internamente o applicata in qualunque modo su un *corpo vivente* distrugge la salute o toglie la vita. È meglio appunto dire *corpo vivente* e non corpo umano come voleva Devergie, perchè così la definizione è più generale.

In quanto alla dose letale (*dosis letalis*) è difficile stabilire un limite colla dose terapeutica.

Vi sono sostanze che agiscono in piccolissima dose, altre che agiscono solo come veleni ingerendone molti grammi.

L'analisi tossicologica non applica veramente metodi analitici nuovi, ma utilizza e modifica i processi di analisi chimica generale; non è che si richieda per essa nè maggior perizia nè maggior esattezza che per l'analisi minerale od organica in genere, ma la perizia e l'esattezza sono richieste non solo come per una ricerca scientifica in genere, ma per l'importanza pratica che ha quest'argomento trattandosi a volte di decidere sulla colpevolezza o meno di un individuo.

I veleni sono sostanze conosciute già dalla più remota antichità e fino dai tempi della più antica civiltà egiziana e greca si distinguevano sostanze velenose tratte dai regni minerale, vegetale ed animale. Si sapeva, ad esempio, che la cicuta, l'aconito, l'elleboro, il sangue putrido ed altre materie putrefatte, la sandaracca, l'arsenico, erano sostanze velenosissime. Si racconta che i sacerdoti egiziani impiegavano un liquido analogo all'acqua di mandorle amare, e che oggi sappiamo contenere acido cianidrico, per uccidere gli iniziati che tradivano i segreti dell'arte sacra. È anche già ai tempi dei Romani, i quali impararono dai popoli orientali, si usavano potenti veleni e basti ricordare la famosa Locusta dei tempi di Nerone. Nel Medio Evo purtroppo i delitti di veneficio andarono aumentando ed è celebre il veleno, essenzialmente a base di arsenico, che fu usato su larga scala dal papa Borgia e suoi parenti, da altri papi e dai signorotti feudali di quell'epoca. In questi tempi era molto usata la cosidetta *acqua tofana*, la quale era essenzialmente a base di composto arsenicale. Per questi

(1) Anche questi brevi cenni di Analisi chimica applicata alla Tossicologia sono tolti da appunti per le Lezioni del prof. Guareschi.

(2) Il nome di *Tossicologia* deriva da τοξιχόν, veleno. Τοξιχόν deriva dal copto *tako*, che vuol dire *distruggere, consumare, morte* cioè sostanza che introdotta nell'organismo produce la morte. Secondo Mohr il nome di veleno o tossico deriva da τόξον, *arco*, da cui si fece τοξιχόν che ha rapporto coll'arco e colle freccie, che i selvaggi usavano avvelenare.

(3) Orfila M. G. Bonaventura, nato nel 1787 in Mahon presso Minorca e morto nel 1853 in Parigi. Professore di Medicina legale e Tossicologia dal 1819 al 1823 e prof. di Medicina legale e di Chimica medica dal 1823 al 1848. Debbonsi all'Orfila molte ricerche su un gran numero di veleni; egli dimostrò che l'arsenico e altre sostanze passano nelle urine. Scrisse un *Trattato di Tossicologia* in 2 volumi che ebbe cinque edizioni, la prima nel 1831 e la quinta nel 1852.

fatti qualche autore straniero ha voluto tacciare l'Italia di culla dell'arte del veneficio, dichiarando che l'Italia moderna è sotto questo aspetto la degna ereditiera dell'Italia antica. Per dimostrare quanto vi sia di falso e di esagerato in questa affermazione, basterebbe ricordare che specialmente in questo secolo e nell'età presente i casi di veneficio in Italia sono assai diminuiti, mentre invece più numerosi e celebri casi di avvelenamento sono da ricordarsi in altri paesi. E a questo proposito rammentiamo la marchesa di Brinwilliers e il Saint-Croix, che dal 1651 al 1666 da sè stessi fabbricarono i veleni per uccidere il marito, parenti e molti altri individui. La Brinwilliers lasciò una scuola di imitatori e gli avvelenamenti si moltiplicarono nell'alta società francese. Celebre la Voisin, che fabbricava la così detta *polvere di successione*, usata principalmente per uccidere i mariti; così vanno ricordati il duca di Trianon e i tre preti Sage, Mariette e Davot, abilissimi nel maneggiare l'arsenico e il sublimato corrosivo. Nel 1680 il re di Francia Luigi XIV istituì a Parigi la cosidetta camera ardente o camera dei veleni, tribunale che doveva giudicare gli avvelenatori. Dal 1680 al 1682 ne giudicò 226 tra cui 138 donne. In questo tempo la Voisin era a capo di una grande associazione di avvelenatori. Nel 1682 fu pubblicata una severa ordinanza che condannava alla pena di morte gli avvelenatori. Si notò con ciò una diminuzione degli avvelenamenti in Francia; però ancora in questo tempo la duchessa di Soisson, in un viaggio che fece in Ispagna, avvelenò Maria d'Orléans regina di Spagna.

Venendo a tempi più recenti, fra i tanti processi celebri ricordiamo quello del medico Castaing, nel 1823, che usava per avvelenare, la morfina; William Palmer medico inglese, usava la stricnina e l'emetico; un altro medico, Conty de la Pommerais, usava la digitalina; il famoso Troppmann preparò da sè stesso l'acido prussico per avvelenare una famiglia intera; il conte e la contessa di Bocarmé nel 1850 colla nicotina preparata dal conte stesso avvelenarono un intimo loro parente e più recentemente, nel 1887, la celebre avvelenatrice di Leyda, Van der Linde, mediante l'arsenico avvelenò 102 persone delle quali 27 morirono.

È indubitato che coi progressi moderni dell'analisi tossicologica i casi di avvelenamento sono diminuiti, tanto più se si riflette che prima del 1836 era impossibile o assai difficile riconoscere chimicamente gli avvelenamenti per arsenico ed altri metalli, per alcaloidi, per fosforo. Sono quattro, secondo noi, i periodi culminanti dell'analisi tossicologica moderna e riguardano l'arsenico, gli alcaloidi, il fosforo e le ptomaine e debbono quindi essere ricordati i nomi di Marsh, Stas, Mitscherlich e Selmi.

Ancora al principio di questo secolo era assai difficile riconoscere chimicamente i veleni e nella maggior parte dei casi era impossibile; per cui molti avvelenamenti, specialmente per arsenico, per alcaloidi, per fosforo andarono senza dubbio impuniti. Quando si pensò a distruggere la materia organica per ricercare i veleni minerali (Rapp) e ad applicare il metodo di Marsh per la ricerca dell'arsenico, si fece un gran passo; dopo non molti anni gli avvelenamenti per arsenico andarono diminuendo.

Prima del 1851 era quasi impossibile in molti casi riconoscere con sicurezza gli avvelenamenti per alcaloidi e questi infatti erano molto numerosi; ma dopo la pubblicazione del metodo generale di ricerca dato da Stas, con molta facilità si possono riconoscere i principali alcaloidi venefici e gli avvelenamenti di questa natura andarono pur essi diminuendo.

In seguito all'uso del fosforo per la pasta dei fiammiferi, vi fu un periodo in cui gli avvelenamenti per fosforo si moltiplicarono ed in alcuni anni superarono di molto quelli per arsenico; ma colle ricerche di Mitscherlich si rese possibile riconoscere anche solo traccie di fosforo e si ebbe quindi una diminuzione anche degli avvelenamenti con questa sostanza.

Finalmente si ebbe un grande progresso nelle ricerche tossicologiche quando Francesco Selmi colla scoperta delle *ptomaine* mise sull'avviso che era possibile confondere questi veleni della putrefazione coi veri alcaloidi; diede così la spinta a studiare molte questioni tossicologiche e a perfezionare i metodi analitici.

Il Governo italiano, nel 1880, essendo Ministro di Grazia e Giustizia l'onorevole Tommaso Villa, nominò una Commissione apposita *allo scopo di studiare le gravissime questioni che si riferivano alla prova nei reati di veneficio ed i caratteri speciali dei veleni cadaverici* (1).

L'avvelenamento può essere *criminoso*, *accidentale* e *volontario o per suicidio*. Comunque sia, il veleno può essere amministrato in diverse forme: o allo stato solido in polvere sottile o più generalmente sciolto; quali veicoli possono servire l'acqua, il caffè, il vino, le bevande e materie alimentari in genere. Se nel veicolo adoperato vi è molta materia grassa, questa può ritardare, attenuare o anche impedire l'azione del veleno. È naturale che chi tenta di avvelenare pensa di mascherare la presenza del veleno e quindi di uso frequente sono quei veleni come l'arsenico e qualche composto metallico o qualche alcaloide che per essere di poco o niun sapore, pos-

(1) La Commissione nominata con decreti 11 aprile e 4 novembre 1880 era composta dei professori G. Lazzaretti, A. Moriggia, A. Mosso, E. Paternò, Fr. Selmi, I. Guareschi, P. Spica e D. Toscani.

sono facilmente venire introdotti nell'organismo senza che l'individuo se ne accorga.

Si hanno pochi ed incerti dati riguardanti la *statistica* degli avvelenamenti. In generale il loro numero va diminuendo, e ciò devesi senza dubbio ai progressi della *analisi tossicologica*, perchè tutte le persone colte o anche poco colte sanno che oggi ben pochi veleni possono sfuggire alle ricerche del chimico. Sono ben studiati i sintomi dal lato medico, sono ben studiati i metodi chimici analitici e quindi ben difficilmente può sfuggire alla giustizia il riconoscimento del delitto.

D'altra parte vi sono delle cause che tendono ad aumentare i casi di veneficio, fra cui la grande diffusione delle sostanze venefiche nelle arti, nelle industrie, negli usi medici, ecc.; perciò è facilissimo a chiunque procurarsi una sostanza velenosa. L'uso abbondante che si fa del sublimato corrosivo come disinfettante, dell'arsenico per le arti, ecc., fa sì che queste sostanze terribili sieno alla portata di tutti.

Molti casi di avvelenamento accadono per suicidio: in Inghilterra nel 1892 sul totale dei suicidi se ne ebbero 370 per avvelenamento; di questi 370 avvelenamenti, ve ne furono 128 per *fenolo* e simili, 67 per *oppio* e specialmente laudano, 40 per acido ossalico, 19 per stricnina, 5 per insetticidi, 5 per arsenico, 2 per sublimato corrosivo, 2 per cloroformio e cloralio.

Nel 1892 si ebbero inoltre 597 avvelenamenti *accidentali* o per *negligenza*, cioè 3,48 $^0/_0$ del numero totale dei morti per accidenti o per negligenza. Di questi 597 se ne ebbero 107 per *oppio*, e specialmente laudano, 49 prodotti dal *fenolo* e simili, 65 dal *cloroformio*, 10 dal *cloralio*, 9 dall'*etere* ed altri anestesici, 7 dall'*acido ossalico*, 7 per *stricnina*, 6 per *acido cianidrico* o *cianuri*, 4 per *arsenico*, 2 per *ergotina*, 1 per sublimato e 1 per insetticida.

In Francia, ad es., dal 1825 al 1875 si ebbero 2045 casi di veneficio di cui i principali così distribuiti:

Arsenico	804
Fosforo	310
$CuSO^4$	167
Acetato di rame	76
H^2SO^4	65
Cantaridi	58
Oppio	17
Elleboro	12
ecc., ecc.	

In Inghilterra su 541 casi di veneficio, in generale per suicidio o accidentali, i più numerosi furono per:

Oppio e suoi preparati	197
Arsenico	185
H^2SO^4	32
Acido prussico	27
Acido ossalico	19

Gli avvelenamenti per fosforo incominciarono a diffondersi dopo il 1840. In Francia il primo caso di avvelenamento per fosforo accadde in luglio del 1850 e poi se ne ebbero 108 casi in 6 anni. In questi 108 casi 36 furono causati dal fosforo in sostanza o da paste fosforate e 69 dai fiammiferi. Di questi 108 casi, 18 guarirono e 90 furono seguiti da morte; di questi, in 70 casi la morte avvenne tra il primo e il sesto giorno in cui accadde l'avvelenamento.

Diverse sono le vie per le quali può essere introdotta nell'organismo una sostanza velenosa; ma la più comune è quella del tubo gastro-enterico, cioè la somministrazione del veleno per via della bocca; avvelenamenti accidentali o per suicidi possono avvenire anche per iniezione sottocutanea o per le vie respiratorie. Basti ricordare i numerosi casi di veneficio per ossido di carbonio che in molti casi può trovarsi nell'aria che si respira. Così dicasi dell'acido solfidrico e di altri gas velenosi. I veleni gazosi vanno ad agire principalmente sul sangue; i veleni amministrati per bocca possono non lasciare traccia del loro passaggio nel tubo gastro-enterico e venire assorbiti, ma molti di essi, quali il fosforo, gli acidi minerali, gli alcali caustici, ecc., lasciano traccie del loro passaggio perchè producono lesioni più o meno profonde sui tessuti con cui vengono in contatto.

Il veleno può essere stato somministrato in natura cioè in polvere se solido, come ad esempio l'anidride arseniosa, o liquido se già così si trova per sua natura come ad esempio la nicotina; oppure mescolato o sciolto in qualche solvente.

L'*assorbimento* del veleno può essere più o meno rapido; vi sono dei veleni come l'acido cianidrico, la stricnina ed altri che fanno sentire prontamente la loro azione; vengono cioè assorbiti prontamente; altri invece vengono assorbiti più lentamente.

Assorbito il veleno specialmente dall'intestino passa in circolazione, ma deve passare prima attraverso il fegato e quindi può accadere che tutto o parte del veleno sia eliminato passando pel sistema venoso nei polmoni oppure colla bile.

Una volta avvenuto l'assorbimento, il veleno passa nel sangue e si distribuisce in tutto l'organismo; ma mentre una volta si ammetteva che si diffondesse uniformemente in tutte le parti dell'organismo, oggi invece pare dimostrato, almeno per molti veleni, che si *localizzano* di preferenza in certi tessuti od organi.

Si intende per *localizzazione* la proprietà che hanno le sostanze velenose state assorbite di combinarsi più o meno con albuminoidi od altre sostanze dell'organismo e di fissarsi principalmente in un dato organo o tessuto.

Da lungo tempo si era ammesso che principalmente nel fegato si accumulavano molti veleni, spe-

cialmente metallici. Vi sono però delle esperienze contraddittorie. Secondo Lehmann questo non accade per il piombo.

Secondo Ludwig il *mercurio* come l'arsenico e l'antimonio si localizza in certi organi. Nel cervello e nelle ossa se ne trova poco: di più nei muscoli, fegato e milza, ma specialmente nei reni (nell'avvelenamento acuto); solo in piccolissima quantità nella bile. Nel grosso intestino il deposito del veleno è limitato a certe parti, che ne possono contenere 10-20 volte più che le parti vicine.

Secondo Scolouboff l'arsenico si accumulerebbe specialmente nel cervello e nel sistema nervoso; ma esperienze posteriori di Johnson e Chittenden, Guareschi, Ludwig, hanno dimostrato che ciò non è.

Ludwig nel cadavere di un uomo morto per acido arsenioso trovò per 100 p. dei singoli organi:

Reni.	gr.	0,00515
Fegato	»	0,00338
Muscoli	»	0,00012
Cervello.	»	0,00004

In un altro cadavere trovò:

Fegato.	gr.	0,0033
Cervello	»	0,000026

Dalle ricerche di Ludwig risulta inoltre che nell'avvelenamento cronico ed acuto per arsenico, questo può trovarsi nelle ossa; e se le dosi impiegate non sono mortali, si trova l'arsenico nelle ossa anche molto tempo dopo la ingestione del veleno. Secondo Ludwig inoltre, a torto Sonnenschein considera difficilissima la ricerca dell'arsenico nelle ossa.

Guareschi trovò le quantità seguenti di arsenico in un caso di avvelenamento:

	Quantità impiegata		Arsenico trovato
Stomaco . . .	205	gr.	0,0339
Fegato . . .	266	»	0,0028
Polmoni e cuore.	300	»	0,0018
Intestino crasso .	300	»	0,004
Muscoli . . .	352	»	0,0004
Cervello . . .	700		piccolo anello

In 100 p. di materia impiegata si trova:

Grammi 100 di:		Arsenico
Stomaco	gr.	0,0165
Fegato	»	0,00105
Intestino crasso . . .	»	0,00133
Polmone e cuore . . .	»	0,0006
Muscoli	»	0,00011
Cervello.	»	traccie.

Chittenden in un altro lavoro confermò le ricerche di Ludwig e di Guareschi; analizzò i visceri di un individuo avvelenato per arsenico e vi trovò:

		Quantità totale di As^2O^3 negli organi interni
Stomaco ed esofago . . .	gr.	0,158
Fegato	»	0,109
Intestini	»	0,314
Reni	»	0,029
Cuore	»	0,028
Polmoni e milza	»	0,1146
Cervello	»	0,0255
Trachea, laringe, lingua .	»	0,081
Diaframma	»	0,010

Non tenendo conto del tubo gastro-enterico, si vede che dopo l'assorbimento l'arsenico si trova in maggiore quantità nel fegato, polmoni, milza, cuore e reni, che non nel cervello.

Fra le ricerche fatte riguardo la localizzazione dobbiamo ricordare quelle che fecero Stroppa e Monari nel laboratorio di Selmi in occasione di studi che il Selmi coll'Ercolani facevano sull'influenza dell'arsenico sul latte di vacca, ricerche pubblicate nel 1883. Esaminando i visceri di una vacca cui fu somministrato dell'arsenico ebbero i risultati seguenti:

		As^2O^3 °/₀ di sostanza
Stomaco	gr.	0,0025
Fegato	»	0,0015
Milza	»	0,0010
Reni	»	0,0006
Carne muscolare . . .	»	0,0005
Polmoni	»	0,0004
Sangue	»	0,0005

Da queste esperienze Selmi trasse le conclusioni seguenti:

« Da queste esperienze risulterebbe che l'arsenico a dosi elevate riesce venefico agli animali domestici, mentre a dosi moderate, non solo viene bene tollerato, ma gli animali crescono notevolmente in peso. La sospensione dell'arsenico in animali abituati al suo uso non produce inconvenienti. L'arsenico passa nel latte, ove pare localizzarsi sopratutto nella parte butirrosa. L'arsenico si trova in tutti gli organi, più nel fegato e milza. Sebbene le quantità d'arsenico che si trovano nel latte e nelle carni siano lievi, tuttavia si potrà consigliare di non usare del latte e delle carni, che dopo un certo tempo dalla cessazione dell'uso dell'arsenico ».

È dunque evidente che l'arsenico introdotto nell'organismo animale ed assorbito tende ad accumularsi principalmente nel fegato; si trova in quantità notevole anche nei polmoni e reni, in piccolissima quantità nei muscoli e in traccie nel cervello.

Pare che anche gli alcaloidi si accumulino nel fegato e nella milza.

Bischoff trovò nelle varie parti del cadavere di un avvelenato per *acido ossalico* (avvenne la morte 15 minuti dopo l'ingestione del veleno) le proporzioni seguenti di veleno:

Peso degli organismi	Acido ossalico
Intestino, stomaco e loro contenuto (gr. 2224) . . .gr.	2,28
Sangue del cuore . . . »	0,0435
Gr. 770 di fegato . . . »	0,285
Gr. 350 di cuore . . . »	0,0206
Gr. 290 di reni . . . . »	0,0145
In gr. 40 di urina . . . »	0,0076
Muscoli e cervello . . .	nemmeno traccie.

Spesse volte si fa al perito chimico la domanda se la quantità di veleno, ad esempio arsenico, trovata, può essere sufficiente a produrre la morte. Quasi sempre il perito chimico non può, nè deve rispondere a questa domanda se non nei casi in cui la quantità di veleno trovata sia relativamente notevole. Innanzi tutto non si conosce la dose del veleno introdotto nell'organismo, poi una parte del veleno può essere stata già eliminata; inoltre la quantità trovata non rappresenta che una parte di quella realmente contenuta in tutto l'organismo, infine si è ancora discordi in molti casi quale sia la dose di un dato veleno sufficiente per produrre la morte. Riguardo la dose mortale, ad esempio, dell'arsenico si deve tener conto della dose realmente assorbita; secondo le ricerche di Rouger l'assorbimento di gr. 0,0006 di acido arsenioso per chilogrammo dell'individuo può produrre sintomi di avvelenamento; con 0,0025 per chg. si può produrre la morte anche 24 a 26 ore dopo e con 0,003 per chilogr. si ha la morte dopo 8 ore. Secondo Rouger dunque 63 $\times$ 0,003 cioè gr. 0,189 di As^2O^3 sarebbero capaci di produrre la morte.

Ma in giudizi di simile natura il perito chimico deve avere il sussidio del fisiologo o del medico. Secondo alcuni una dose anche minore di arsenico realmente assorbito può produrre la morte.

Si deve inoltre tener conto del composto che si somministra. Non è ad esempio indifferente somministrare dell'anidride arseniosa o un arsenito e somministrare degli arseniati. Gli arseniati a peso eguale sono meno attivi degli arseniti. L'arseniato sodico non è venefico che alla dose di 0,15-0,25 ed anche più. Devesi inoltre osservare che non sarà indifferente somministrare l'arseniato:

$$Na^2HAsO^4 + 12H^2O$$

oppure una eguale dose dell'arseniato:

$$Na^2HAsO^4 + 7H^2O.$$

Riguardo la *eliminazione* dei veleni dall'organismo si ricorderà che essi possono essere eliminati inalterati oppure trasformati. Ad es. la maggior parte del cloroformio viene eliminata inalterata. Il maggior numero però dei veleni subiscono qualche alterazione; l'acido cianidrico ad es. e i cianuri passano nelle urine sotto forma di solfocianati; l'acido arsenioso in parte può passare inalterato nelle urine e in parte sotto forma di composto organo-minerale; così dicasi di alcuni alcaloidi che passano in parte trasformati. A questo riguardo notisi che alcuni veleni, già nello stomaco e nell'intestino possono subire alterazioni profonde, come ad esempio la solanina che si scompone facilmente in glucosio e solanidina.

Già da tempo si sa che l'arsenico passa nell'urina (Orfila, Selmi, ecc.). Chittenden e Donaldson (1881) hanno fatto delle esperienze per dimostrare che si può riconoscere l'arsenico nell'urina senza distruggere previamente la materia organica introducendo direttamente l'urina nell'apparecchio di Marsh. Però essi mescolavano l'acido arsenioso coll'urina o colla carne da esaminarsi e in questo caso, secondo noi, l'arsenico non può trovarsi intimamente mescolato o meglio combinato come nel caso che l'arsenico sia stato introdotto nell'economia animale e ricercato dopo morte; in questo caso i risultati sarebbero stati un poco diversi (1).

Ed infatti il dott. Camillo Perino fece nel laboratorio del prof. Guareschi alcune esperienze (2) i cui risultati si possono riassumere come segue (3):

« 1) Aggiungendo dell'acido arsenioso all'urina direttamente si può, secondo affermano Chittenden e Donaldson, ricavare tutto l'arsenico mettendo direttamente l'urina nell'apparecchio del Marsh; ma se si amministra dell'acido arsenioso ad un animale e si analizza l'urina, allora bisogna distruggere previamente la materia organica, altrimenti quasi la metà dell'arsenico rimane dentro l'apparecchio del Marsh;

« 2) Le urine arsenicali dopo ingestione d'acido arsenioso, trattate con acido solfidrico forniscono solamente una parte dell'arsenico, sotto forma di solfuro, un'altra parte dell'arsenico non è precipitabile dall'acido solfidrico; ma pare si trovi allo stato di composto organo-metallico. L'arsenico fu dosato pesando gli anelli di arsenico metallico.

« Queste esperienze saranno estese e continuate coll'acido cacodilico e con altri composti organici dell'arsenico;

« 3) Il metodo di purificazione dello zinco col cloruro d'ammonio è assai buono, quando la quantità d'arsenico contenuta nello zinco è piccola, come già osservò anche Selmi, ma non quando è molto arsenicale.

« Anche nel caso dunque dell'urina bisogna sempre distruggere la materia organica ».

(1) Guareschi in *Enciclop. Chim., Suppl. e Compl.*, vol. III, pag. 808.

(2) *Tesi di Laurea in Chimica e Farmacia*, 1886.

(3) *Giornale dell'Accademia di Medicina di Torino*, 1886, pagg. 10-11.

Riguardo la trasformazione dell'acido arsenioso nell'organismo si hanno interessanti osservazioni di Binz, Husemann, Severi, Vitali, ecc. che qui noi non possiamo riassumere. Th. Husemann osservò che nell'intestino l'acido arsenioso si trasforma in arsenito e come tale viene assorbito; una parte si trasforma per l'azione dell'acido solfidrico in solfuro giallo d'arsenico, che spesso si trova nell'intestino nei casi di avvelenamento avvenuto per arsenico. Gli arseniti assorbiti vengono in parte eliminati come tali ma in parte in combinazione organica.

L'arsenico passa nel latte come già da tempo si conosce. A Brouardel e Pouchet in occasione di una perizia fu posta la questione se un lattante poteva essere avvelenato col latte di una nutrice a cui fossero stati comunicati composti arsenicali. Un tale aveva cercato di avvelenare sua moglie, la quale allattava, facendole ingerire dell'acido arsenioso; la donna ebbe solamente dei vomiti e diarrea, ma il bambino che aveva due mesi morì in 48 ore coi sintomi avuti dalla madre; si trovarono nel cadaverino (pesava 2 chg.) 5 milligr. di arsenico.

L'eliminazione del veleno può farsi più o meno rapidamente, ma purtroppo sulla *durata della eliminazione* vi è in alcuni casi ancora molta incertezza. Eppure è questo un argomento importantissimo per la Tossicologia, perchè alcune volte anche trovato dal perito chimico il veleno nelle materie esaminate, può nascere il dubbio se la sostanza trovata provenga da una somministrazione anteriore, sotto forma di medicamento. Tale è il caso ad es. dell'arsenico. Trovato l'arsenico nelle materie sospette, si può fare l'obbiezione che questo provenga da quell'arsenico che l'individuo avvelenato usava nella cura arsenicale prima che avesse luogo l'avvelenamento. Ora se questa cura arsenicale era terminata un certo tempo prima dell'accaduto avvelenamento, è certo che l'arsenico trovato fu somministrato veramente a scopo di veneficio, ma se la cura arsenicale era recente, può in realtà rimanere un grave dubbio. Da ciò la necessità di conoscere bene il tempo in cui può durare l'eliminazione del veleno.

Un argomento che interessa di più il perito chimico si è quello della *raccolta e conservazione delle materie da esaminare*. È indispensabile che il chimico si trovi presente all'autopsia perchè egli deve attentamente osservare, insieme al medico, lo stato degli organi e sovratutto esaminare lo stato del tubo gastro-enterico, vedere se vi è indizio di veleno corrosivo o caustico, come l'acido solforico che produce annerimento delle parti, l'acido nitrico che ingiallisce le mucose colle quali viene in contatto, ecc.; quindi esaminare se vi ha intensa reazione acida od alcalina o se si sente qualche odore che possa dare indizio sulla natura del veleno.

Con una lente si deve esaminare bene l'interno dello stomaco e dell'intestino perchè vi si possono trovare residui di pasta fosforica o particelle verdi di elitre di cantaridi, ecc. Si debbono raccogliere non solamente i costituenti del tubo gastro-enterico, ma anche i visceri e specialmente fegato, milza, cuore, come pure la vescica urinaria, perchè come abbiam detto, molti veleni si eliminano per la via dei reni. Tutto questo materiale dev'esser messo entro boccie nuove, prima pulite lavandole con acido cloridrico e successivamente con acqua distillata. E qui crediamo utile ricordare che dopo la nomina della Commissione per la prova generica dei reati di veneficio, il nostro Ministero di Grazia e Giustizia emanò una circolare ai procuratori del re e ai giudici istruttori, specialmente riguardante l'autopsia e la raccolta dei visceri, la quale raccomanda di tener conto delle disposizioni seguenti:

« 1° La ispezione e la sezione del cadavere dovranno essere fatte dopo il più breve tempo possibile dalla morte. Non solo dovranno aprirsi le cavità del torace, addome e cranio, ma anche lo speco vertebrale. Si dovranno esaminare diligentemente, valendosi anche, quando ne sia il caso, dell'aiuto del microscopio, le condizioni di ciascun viscere, dei tessuti e dello stesso sangue.

« 2° Per la conservazione dei visceri ed altre materie da sottoporsi alle ricerche chimiche dovranno adoperarsi vasi di vetro ben chiusi, con tappo a smeriglio, nuovi, cioè non adoperati precedentemente per qualsivoglia altro uso, e lavati con acqua mista ad alcool.

« 3° Ai visceri ed alle altre materie riposte nei detti vasi dovrà contemporaneamente aggiungersi tanta quantità di alcol, che ricopra in eccesso le sostanze solide. Per le liquide potrà bastare 1 volume e mezzo di alcol eguale a quello delle medesime, se tale alcol sia da 95 a 98 %; ma se di grado inferiore occorrerà impiegarne circa un quarto di più.

« 4° Non si adoperi che alcol chimicamente puro, vale a dire in precedenza distillato e privo di ogni sostanza estranea.

« 5° In ogni caso una porzione, non minore di mezzo litro, dell'alcol di cui si è fatto uso, sia conservata per le ricerche chimiche di controllo, separatamente in uno dei vasi di vetro suddetti.

« 6° In altro degli indicati vasi si conservino l'intera massa cerebrale, ed il midollo spinale.

« 7° In un terzo ambedue i polmoni, il cuore, tutta la milza, i reni, la vescica urinaria (dopo vuotata dell'urina che vi si trovi), e quella maggiore quantità possibile di sangue che riesca di raccogliere dalle cavità del cuore e dei grossi vasi.

« In questo medesimo recipiente potranno conservarsi le materie che si trovassero versate nelle cavità toraciche.

« 8° L'urina sarà conservata separatamente in un quarto vaso.

« 9° Dopo eseguite le debite legature, si asportino lo stomaco e le intestina tenui, si aprano successivamente e si versino le materie contenute in un quinto vaso, nel quale si dovranno pure riporre lo stomaco e le intestina medesime, non prima però di avere istituito sull'uno o sulle altre un diligentissimo esame, per rilevare se vi siano alterazioni anatomo-patologiche; quale avvertenza è del resto applicabile ad ogni altro viscere od organo.

« In questo recipiente stesso saranno conservate, quando ve ne siano, le materie raccolte nel cavo addominale.

« 10° Altrettanto si pratichi per le intestina crasse e per il loro contenuto, da conservarsi quelle e questo in un sesto vaso, nel quale, nei casi di desumazione, si aggiungerà la feccia o deposito, che possa trovarsi nel piano inferiore interno della cassa.

« 11° In un settimo vaso sarà conservato l'intero fegato.

« 12° Una buona porzione di muscoli, distaccata per modo dal cadavere da evitare, per quanto è possibile, di comprendervi il pannicolo adiposo della pelle, sarà riposta e conservata in un ottavo vaso.

« Appena occorre avvertire che se non siavi disponibile alcun vaso della necessaria grandezza, possono adoperarsene due, invece di un solo. Lo stesso è a dire per la conservazione delle sostanze di cui all'articolo 7.

« 13° Nei casi speciali di esistenza di traccie di applicazione di vescicatori, di piaghe, di seni fistolosi, di ferite, possibili vie d'introduzione di veleni, dovrà asportarsi una porzione di tessuti della località, e conservarla in altro vaso.

« La natura del sospettato veleno e le particolari offese rinvenute nella cavità boccale e faringea indicheranno quando sia il caso di praticare altrettanto pei relativi tessuti.

« 14° Così pure in altro vaso dovrà conservarsi, nel caso di desumazione, un saggio della terra che circondava la cassa, quando consigli di raccoglierlo la natura del sospettato veleno.

« 15° Deve da ultimo raccomandarsi al perito settore la cautela di praticare profonde e ripetute incisioni nei visceri parenchimatosi e nei muscoli, prima di riporli nei vasi; cosichè l'alcol possa agevolmente penetrare fino nelle più intime parti.

« Raccomando alle autorità giudiziarie il grave argomento e sono sicuro che esse non mancheranno di uniformarsi alle raccomandazioni ed alle cautele sopra indicate ».

Riguardo all'aggiunta dell'alcol è da avvertire che è utile e indispensabile quando non sia possibile fare poco dopo l'autopsia l'analisi chimica dei visceri, ma che se è possibile far l'analisi subito, è bene allora non aggiungere alcol, il quale specialmente per la ricerca del fosforo, può nuocere.

In caso di sospetto veneficio è spesse volte indispensabile *esumare* il cadavere e qui il perito chimico deve pure presenziare all'operazione e insieme al medico notare esattamente lo stato del cadavere e di tutto ciò che l'attornia. Si è detto e ripetuto che quando vi è veneficio per arsenico, il cadavere si trova in istato di apparente conservazione o, come suol dirsi, trasformato in gran parte in adipocera. Ma pare oggi fuori di dubbio, in base ad attente esperienze ed osservazioni fatte, che ciò non sia vero; non si conoscono ancora tutte le vere cause per cui mentre un cadavere dopo un certo tempo si distrugge completamente, un altro rimane abbastanza bene conservato.

Rispetto al materiale raccolto durante l'esumazione, e alla possibilità di ritrovare il veleno, sono da tenere in grandissimo conto le alterazioni che molti veleni possono subire in causa della putrefazione.

I veleni metallici propriamente detti, compresi l'arsenico e l'antimonio, possono essere riconosciuti anche dopo molti anni da che il cadavere è seppellito. Già le esperienze e le osservazioni fatte dai tossicologi e dai chimici da più di 60 anni hanno dimostrato che si può ritrovare, ad esempio, l'arsenico anche *venti* anni dopo avvenuta la morte. Il nostro Puccinotti ricorda come sia stato trovato l'acido arsenioso in un cadavere sepolto da *sette* anni.

L'esperienza ha dimostrato che il *mercurio* può essere ritrovato lungo tempo dopo avvenuta la morte e non vi è pericolo alcuno che possa essere introdotto nei cadaveri in causa del terreno.

Anche il *piombo* e il *rame* possono essere ritrovati nei cadaveri esumati dopo molto tempo avvenuto il seppellimento.

Insomma, tutti i metalli che più interessano la Tossicologia possono essere riconosciuti dopo molto tempo.

Riguardo ai *veleni organici* si sono fatte molte esperienze, ma molte ancora ne rimangono da fare. Si suol dire da alcuni che i veleni organici durante la putrefazione scompaiono e che quindi in caso di esumazione non si trovano più. Questa recisa affermazione è un grave errore; è vero che i veleni organici si conservano meno bene dei veleni metallici, è pur vero che alcuni di essi si scompongono presto, ma è anche vero che molti veleni organici, e fra i più potenti, si possono ritrovare anche dopo un certo tempo che sono mescolati con materie putrefatte, cioè resistono bene ai processi putrefattivi. Ve ne sono di quelli che nello stato attuale della scienza dopo poco tempo non si possono più riconoscere,

ma coi progressi dell'analisi è possibile che si riesca anche per questi a stabilire dei criteri sicuri per la loro ricerca e per quella dei loro prodotti di decomposizione. Coi progressi della scienza si sono anche eliminate in gran parte le possibili confusioni di alcaloidi veri e venefici colle ptomaine o alcaloidi cadaverici.

Rispetto alla resistenza di molti veleni organici alla putrefazione ricordiamo alcuni dei più importanti casi.

La resistenza dei principi attivi della *digitale* alla decomposizione è più grande di quanto non si creda comunemente. Dragendorff ha, dopo 4 mesi, estratto della *digitaleina* dal contenuto dello stomaco di un maiale, nel quale stomaco erano contenuti 2 gr. di foglie di digitale.

Chlapinsky (1884) ha estratto della *picrotossina* dal cadavere d'un gatto in putrefazione da 8 giorni.

Dragendorff ha estratto la *cantaridina* dopo tre mesi, dal cadavere di un gatto tenuto in luogo caldo ed egli crede che si ritroverebbe anche quando la inumazione avesse luogo dopo sei mesi.

Riguardo gli alcaloidi non vi sono molte ricerche esatte sulla loro resistenza alla putrefazione, ma da ciò che oggi si sa può dirsi che molti di essi resistono bene alla putrefazione più di quanto ordinariamente si ammetteva una volta.

La *stricnina* resiste assai bene alla putrefazione e da Macadam fu ritrovata in resti di animali avvelenati da 3 anni con stricnina. Cloetta, Erdmann, Heintz, ecc. hanno pure dimostrato la grande resistenza della stricnina alla putrefazione ed alla fermentazione alcolica.

Si sono ritrovati 2 mgr. di *brucina* in 100 cm^3 di sangue che per tre mesi fu lasciato in putrefazione.

Pare che anche la *morfina* si possa ritrovare dopo un certo tempo che è mescolata con materie organiche.

L'*atropina* è stata ritrovata nel residuo di una digestione artificiale abbandonata alla putrefazione in luogo caldo per due mesi e mezzo.

Anche la *idrastina* resiste per più settimane alla putrefazione. Così pure resistono la *chinina* e gli altri alcaloidi delle chine.

Secondo le esperienze di Brouardel e Ogier (1892) la *colchicina* resiste bene alla putrefazione; essa fu riconosciuta in tre cani avvelenati con dosi diverse di colchicina somministrata per bocca e per iniezione; dopo 5 mesi e mezzo, benchè tutta la materia fosse in completa putrefazione (ed uno degli animali anzi era talmente putrefatto che difficilmente si riconoscevano i visceri), fu estratta e riconosciuta la colchicina in tutti e tre i casi.

Mancano esperienze numerose ed esatte su molti altri veleni organici, quali i principî attivi degli ellebori e della coloquintide ed altre piante venefiche, sulla saponina, l'aloe, ecc.

Molte delle sostanze basiche recentemente scoperte e che si usano come medicamenti resistono bene alla putrefazione. La *tallina* resiste bene alla putrefazione (Carrara); così pure l'*antipirina* (Blumenbach); Gay e Fortuné hanno ritrovata l'antipirina in una urina dopo *otto* giorni che era in piena putrefazione.

Rispetto al cloroformio si era ammesso per un certo tempo che esso scomparisse durante la putrefazione; invece Luedeking ha dimostrato che si ritrova il cloroformio nei visceri dopo 12 giorni dalla morte e secondo Severi anche dopo 5 mesi si può trovare il cloroformio nelle materie putrefatte; le esperienze del dott. Angiolani eseguite nel laboratorio del prof. Vitali dimostrano che si trova ancora il cloroformio in materie animali dopo *sette mesi* dacchè sono state abbandonate alla putrefazione.

Anche il cloralio può resistere bene alla putrefazione specialmente se all'aria libera. Le esperienze del dott. Nardini fatte nel laboratorio di Vitali lo dimostrano. L'acido urocloralico che proviene da trasformazione del cloralio e passa nelle urine resiste ancor meglio alla putrefazione.

Infine anche l'*acido cianidrico* o *prussico* che è uno dei più alterabili veleni può in certi casi essere riconosciuto dopo varî giorni che è accaduto l'avvelenamento. I cianuri specialmente sono più stabili dell'acido cianidrico libero.

Nel cadavere di un uomo avvelenato con cianuro di potassio si potè riconoscere l'acido prussico otto giorni dopo e nello stomaco di un cane, in estate, dopo quasi un mese. Struve, Rennard, Brame (1) citano dei casi in cui l'acido prussico si è conservato per un tempo molto più lungo. Guareschi (1879) avvelenò un coniglio con cianuro di potassio introdotto per via ipodermica e dopo 8 giorni si potè riconoscere nettamente l'acido cianidrico; in un altro animale invece, dopo 26-27 giorni, non potè più riconoscere l'acido cianidrico. Anche il dott. Marenco nel laboratorio di Guareschi fece esperienze col cianuro di mercurio il quale sarebbe riconoscibile dopo 8-10 giorni e non più dopo 45. Però in questo caso rimane sempre il mercurio riconoscibile coi soliti mezzi.

Potremmo citare molti altri casi di veleni organici che si conservano per lungo tempo anche durante il processo putrefattivo.

Il *gas ossido di carbonio* può essere riconosciuto varî giorni dopo avvenuta la morte. Gréhant nel sangue di animali avvelenati per acido di carbonio trovò 5 giorni dopo la morte la stessa quantità di ossido di carbonio che nel giorno medesimo dell'avvelenamento. Negli avvelenati per ossido di carbonio o vapori di carbone la putrefazione è più lenta.

(1) *Comptes Rendus*, 1881, t. XCII, pag. 426.

Già per il *fosforo* è una esagerazione, un errore, il credere senza discussione che non possa ritrovarsi nelle materie putrefatte. Certo che è utile fare questa ricerca presto, e meglio prima che il cadavere sia entrato in completa putrefazione. Ma l'esperienza pare abbia dimostrato che quando non è stata fatta l'autopsia del cadavere si può ritrovare il fosforo anche dopo più settimane. Il fosforo può rimanere lungo tempo nel tubo digestivo specialmente se vi sono molte materie grasse. Se il fosforo si ossida presto all'aria può invece conservarsi bene nei visceri interni e perciò fu ritrovato in animali avvelenati con fosforo e seppelliti da più settimane. Il nostro Raineri Bellini (1) ha fatto da lungo tempo molte esperienze in proposito.

In un pollo fu ritrovato il fosforo 23 giorni dopo la morte, in un porcellino d'India *otto* settimane dopo la morte (Müller e Fischer), in un coniglio 4 mesi dopo (Hessler). Secondo le esperienze di Hessler fatte su animali, la permeabilità del suolo ove è sepolto il cadavere ha grande influenza. Sono variabilissime le cause che possono far conservare o no a lungo il fosforo. Negli organi interni, anche in putrefazione ove non vi è ossigeno il fosforo si conserva bene, specialmente se vi sono materie grasse; le pieghe dell'intestino che involgono le particelle di fosforo lo difendono dall'ossidazione. Fu anche ritrovato nelle materie vomitate dopo alcuni mesi; in altri casi erasi completamente ossidato.

L'*esumazione*, benchè sia un'operazione accompagnata da una certa ripugnanza e non scevra di pericoli e che quindi deve essere fatta con tutte le cautele, devesi ritenere dunque come assai importante. Sono non poche le esumazioni fatte che hanno dato indizi certi di delitti, non solamente causati da veneficio, e sarebbe cosa gravissima, specialmente dal lato tossicologico, se non fosse più possibile fare l'esumazione.

Il ribrezzo per la putrefazione e per tutti i fenomeni che l'accompagnano non è generalmente che la conseguenza della mancanza di cognizioni biologiche e chimiche, estese ed esatte, su questi fenomeni; i quali sono diffusissimi in natura e costituiscono numerosi anelli di quella grande catena, che può chiamarsi la circolazione della vita. La putrefazione è uno di quei fenomeni generali della natura che hanno una immensa importanza e si potrebbe dire che la putrefazione è la vita nella morte. Numerosissime sono le reazioni chimiche analitiche e sintetiche che hanno luogo in tutti quei fenomeni complessi di varie fermentazioni che vanno sotto il nome di putrefazione e ciò tanto per le sostanze vegetali quanto animali. Tutti gli immensi depositi torbosi e carboniferi non sono che conseguenza della lenta decomposizione dei vegetali. L'humus del terreno non è che il residuo di sostanze vegetali e animali. Negli organismi viventi sono estremamente numerosi e importantissimi i fenomeni fermentativi.

E qui, se si dovesse scrivere un Trattato, verrebbe a proposito discorrere della *cremazione;* alla quale la Tossicologia non può essere certamente favorevole. Indipendentemente dalla questione della insalubrità dei cimiteri, sulla quale si è molto esagerato, indipendentemente dall'idea religiosa, perchè si può benissimo essere fervente cattolico, protestante, ortodosso, ecc., e credere utile la cremazione, come si può essere di qualunque altra religione o liberi pensatori o anche atei e non ritenere indispensabile la cremazione, noi, limitando la questione al puro lato tossicologico, pensiamo che una volta estesa la cremazione a tutti, i delitti per veneficio aumenterebbero enormemente.

Colla cremazione si distruggono tutti i veleni organici e metalloidici, gasosi, liquidi e solidi, e i più importanti veleni metallici o metalloidici quali l'arsenico, l'antimonio, il mercurio.

Il dire poi che tutti i veleni metallici si ritrovano nelle ceneri del cadavere, è un altro gravissimo e grossolano errore, perchè nè l'*arsenico*, nè l'*antimonio*, nè il *mercurio* e nemmeno forse il *rame* e lo *zinco* si ritroverebbero nelle ceneri. Il rame per se stesso non è volatile, ma misto a materie animali, se non si conduce la calcinazione con speciali precauzioni, può volatilizzarsi allo stato di combinazione, come si volatilizza del rame quando si calcina o si distilla dell'acetato di rame, ecc. Non solo, ma i pochi metalli venefici che potrebbero rimanere, e di secondaria importanza, come il *piombo*, lo *zinco*, *argento*, *bario* restano mescolati con 2-3 chg. di materie minerali. Da un uomo del peso medio di 63 chg. si hanno circa 2700 gr. di materie minerali. Riesce ben difficile in questo caso ritrovare una traccia di veleno metallico. Mentre analizzando il fegato, la milza, il sangue, ecc., o i loro residui, organi e tessuti, in cui generalmente si localizzano molti veleni, è meno difficile ritrovare anche delle minime traccie di veleno.

È naturale però che in moltissimi casi la cremazione possa e debba essere permessa.

---

(1) Raineri Bellini fu professore di Tossicologia nel R. Istituto Superiore e di Perfezionamento di Firenze. Oltre alle sue ricerche sul succo gastrico (*Esistenza dell'acido cloridrico libero nel succo gastrico*, e: *Ancora sulla questione della esistenza o no dell'acido cloridrico libero nel succo gastrico*, Firenze 1870), pubblicò varie osservazioni interessanti sulla tossicologia del fosforo. Pubblicò un volume: *Ricerche sperimentali di Tossicologia generale* e un *Trattatello di Tossicologia domestica.*

Classificazione. — In questa semplice e brevissima guida per l'analisi chimica tossicologica noi non dobbiamo discutere quale sia la migliore classificazione dei veleni. La classificazione basata sull'azione fisiologica nel caso nostro non ha molta importanza. Ricordiamo, come esempio, che Rabuteau distribuisce le sostanze velenose nei gruppi seguenti:

VELENI		
Ematici	**Agiscono specialmente sui globuli rossi (veleni globulari)**	**CO, HCy, H^2S, fosforo, arsenico, alcolici.**
	Agiscono sui globuli e plasma (veleni plasmatici).	**Vapori nitrosi, sali d'Ag iniettati: molti sali metallici a piccole e continuate dosi.**
Neurotici	**Paraliso-motori**	**Curaro, fava del Calabar, aconitina, cicutina.**
	Spinali	**Stricnina, cantaridi, ossigeno compresso.**
	Cerebro-spinali	**Cloroformio, oppio, etere, anestesici, ecc.**
Neuro-muscolari		**Solanacee virose, digitale, antimoniali.**
Muscolari		**CO^2, veratrina, rame, zinco, piombo, mercurio, ecc.**
Irritanti o corrosivi		**Acidi: solforico, nitrico, cloridrico, ossalico. Soda, potassa e ammoniaca. Cloro, bromo, jodo.**

Anche la divisione in veleni *minerali*, *vegetali* ed *animali* non ci servirebbe.

Per quanto riguarda la ricerca chimica seguiremo l'ordine seguente che è quello da noi seguito già da tanti anni nelle nostre Lezioni, e che è in fondo l'ordine con cui si deve procedere in casi di perizie chimiche.

I. *Saggi preliminari*.

II. *Ricerca dei veleni gasosi:* Ossido di carbonio: CO; Gas illuminante; Acetilene: C^2H^2; Acido solfidrico: H^2S; Gas solforoso: SO^2.

Questo gruppo comprende l'idrogeno fosforato, l'idrogeno arsenicale.

III. *Ricerca dei veleni più o meno facilmente volatili in soluzione acida:* Fosforo, acido cianidrico e cianuri, cloroformio, cloro, jodo, alcol, etere, solfuro di carbonio, essenze, cloralio, fenolo, anilina, ecc.

Sono volatili facilmente se la soluzione che si distilla è alcalina: l'ammoniaca, la trimetilamina ed altre basi volatili quali la conina, nicotina, ecc. Questi veleni entrano nel gruppo degli alcaloidi (V.).

IV. *Ricerca dei veleni organici non distillabili in soluzione acida:* Alcaloidi, glucosidi e altri composti organici velenosi.

V. *Ricerca dei veleni metallici:* Arsenico, antimonio, mercurio, piombo, rame, zinco, stagno, cadmio, bismuto, bario.

VI. *Ricerca dei veleni non compresi nei gruppi precedenti quali gli acidi energici:* Acido solforico; acido nitrico; acido cloridrico; acido ossalico.

Gli alcali caustici: potassa, soda, ammoniaca; gli ipocloriti, ecc.

Scelta del metodo. — Prima di procedere all'analisi bisogna riflettere bene sul metodo da seguirsi; la scelta del quale potrà anche dipendere dalla quantità di sostanza disponibile. In generale però, come in tutte le analisi, è bene operare sempre come se si avesse poca materia a propria disposizione e andare molto guardinghi nel consumare il materiale da analizzarsi.

Alcuni preferiscono di suddividere la materia da esaminare in tante porzioni quanti sono i gruppi di veleni che vogliansi cercare; questo metodo non è da raccomandarsi. Altri preferiscono, come l'Otto, di fare la ricerca di tutti i veleni su un campione solo di sostanza da analizzare; egli ricerca prima i veleni *volatili*, poi gli *alcaloidi* e infine sul residuo dal trattamento per la ricerca degli alcaloidi, opera per ricercare i *veleni metallici*.

Innanzi tutto, se la quantità di sostanza data da analizzare non è troppo piccola, è doveroso riserbarne una parte intatta da riconsegnare al tribunale caso mai occorresse di fare una controperizia.

Il resto si può dividere in due parti; una deve servire per i saggi preliminari, per la ricerca dei veleni volatili e per la ricerca dei veleni minerali; l'altra deve servire esclusivamente per la ricerca degli alcaloidi e sostanze simili (gruppo IV) e all'occorrenza anche per l'acido ossalico.

Naturalmente colla divisione in sei gruppi, accennata per la ricerca dei veleni, noi non abbiamo inteso di proporre che si debba suddividere in tante parti la sostanza da esaminare. Anzi se si procede con molta cautela e se si ha a propria disposizione

poca sostanza si possono ricercare quasi tutti i veleni in una sola parte della sostanza; in questo caso si possono ricercare prima i veleni gasosi o più o meno facilmente volatili (gruppo II e III), non scaldando troppo, operando a bagno maria e tenendo conto principalmente della presenza del fosforo e dell'acido cianidrico; su questo stesso campione di sostanze si possono ricercare gli alcaloidi (gruppo IV) e infine sul residuo i veleni metallici (gruppo V). I saggi preliminari, l'esame all'autopsia, la storia dell'accaduto veneficio, ecc. il non aver trovato nessun veleno dei gruppi II, III, IV e V potrà spingere o no il perito chimico alla ricerca dei veleni del gruppo VI.

Qui intanto è da notare che non sempre si chiede al perito chimico di ricercare tutti i veleni; questo certamente è il problema più complesso e spesso se ne chiede la soluzione, ma altre volte il problema proposto è più semplice; si domanda di esaminare se nelle sostanze sospette vi è dell'arsenico, della stricnina, ecc., ed allora il còmpito del chimico è molto più semplice. Ciò succede specialmente in base ai sintomi con cui è avvenuto l'avvelenamento o per ragioni speciali conosciute dal giudice istruttore. Non rare volte per un'idea preconcetta, volendo limitare la ricerca del veleno, si può correre pericolo di lasciar sfuggire la vera causa del veneficio. Non trovata la sostanza venefica di cui si dubitava la presenza, sarà sempre prudenza procedere alla ricerca di altri veleni, a meno che circostanze speciali non escludano in modo assoluto questa necessità.

Riguardo l'ufficio del perito chimico nelle perizie chimico-legali si può consultare un bel lavoro di Fresenius in *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. XLIX, pag. 275.

Condizione essenziale, cui dovrebbero ben badare i signori giudici istruttori, si è la capacità scientifica di chi deve procedere a simili delicatissime analisi. Non molte volte si è trovato il veleno dove realmente non esisteva, o non si è trovato dove realmente esisteva.

Spesse volte le perizie chimico-legali sono affidate a chi non ha coscienza della propria deficienza scientifica. Non basta una scrupolosa onestà come uomini; questa è condizione indispensabile che perde del suo immenso valore quando manca la coscienza della propria capacità scientifica. Pur troppo, spesso, qualunque manipolatore di chimica si crede capace di qualunque perizia; con quanto vantaggio della giustizia è facile immaginare.

—

I.

SAGGI PRELIMINARI

Prima di procedere alla ricerca di un dato gruppo di veleni fa d'uopo conoscere in quali condizioni è avvenuto l'avvelenamento, per esaminare, se occorre, l'aria o sostanze liquide o solide che si sono trovate nell'ambiente in cui è accaduto il delitto.

Se si hanno le sostanze da esaminare entro vasi consegnati dall'autorità giudiziaria, bisogna innanzi tutto tener nota dello stato degli oggetti consegnati.

Se, come dovrebbe avvenire sempre, il perito chimico assiste all'autopsia, bisogna accuratamente esaminare l'esofago, stomaco e intestino per vedere se si riscontra qualche traccia del veleno. Vi si possono trovare ad esempio residui di cantaridi in polvere fra le pieghe della mucosa intestinale, o qualche frammento di capocchia di fiammifero in caso di avvelenamento per fosforo, ecc.

Si deve esaminare attentamente la reazione acida o alcalina delle diverse parti del tubo gastro-enterico.

Se ad esempio si riscontra qualche traccia di sostanza solida bianca, può sorgere il dubbio di anidride arseniosa, questa sostanza scaldata entro un piccolo tubetto con un poco di carbone come è già indicato nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 41, darà le reazioni dell'arsenico.

Comunque sia, prima di intraprendere qualunque ricerca tossicologica, prima di qualunque saggio preliminare, il chimico deve essere sicuro di avere tutti i mezzi necessari per queste ricerche e principalmente riflettere alla assoluta purezza dei reattivi e dei solventi e di tutto quanto può servire in questi lavori. Tener conto della perfetta pulizia dei vasi che si debbono adoperare e in certi casi modificare gli utensili necessari; nel caso, ad esempio, si trattasse di ricerche di minime quantità di rame, invece delle lampade ordinarie con canna di rame, si deve far uso di lampade costruite in vetro con beccuccio di steatite.

Nella Relazione al Tribunale deve essere dal perito chimico esplicitamente dichiarato di aver sempre e in tutte le operazioni adoperato dei reattivi di riconosciuta ed assoluta purezza.

Solventi e reattivi per ricerche tossicologiche. — I *solventi*, che più comunemente occorrono nell'analisi tossicologica, sono gli stessi che si usano in laboratorio per altri scopi. Condizione precipua è che siano puri ed innanzi tutto privi di sostanze tossiche onde evitare l'introduzione di queste nelle materie da esaminare.

I solventi sono: Acqua, alcol, etere, cloroformio, benzene, alcol amilico.

Acqua. — L'acqua da adoperarsi deve essere acqua distillata purissima.

Etere. — L'etere commerciale, per quanto detto puro, può essere acido, potrebbe contenere traccie di materie alcaloidee od altre sostanze, introdottevi anche accidentalmente. Quindi indispensabile lavarlo prima con acqua poi aggiungervi un poco di acido solforico diluito e distillarlo; al distillato aggiungervi della calce in pezzetti e di nuovo sottoporlo a distillazione. Deve bollire a 35°.

Alcol. — L'alcol commerciale può contenere molte materie estranee (V. l'art. **Alcol** nel vol. I, parte 1ª, pag. 200) fra le quali delle basi o sostanze alcaloidee.

Sarà necessario distillare l'alcol con acido tartarico.

Occorrendo dell'alcol molto concentrato si metta in un matraccio della calce viva in pezzetti e si copra con alcol a 95-96 $\%$ si lasci a sè 24 ore, poi si distilli in questo modo, si ha facilmente dell'alcol a 99,5 $\%$, cioè quasi assoluto.

Cloroformio. — Il cloroformio deve essere neutro. Si può purificare lavandolo con soluzione diluita di carbonato sodico, poi con acqua, poi disseccandolo con cloruro di calcio fuso, in pezzetti, e distillandolo. Si raccoglie ciò che passa a 61°-62°.

Alcol amilico. — L'alcol amilico si usa per la ricerca degli alcaloidi; deve essere purissimo.

Haitinger ha fatto la importante osservazione, che, dibattendo l'alcol amilico commerciale, detto puro, con acqua acidulata di acido cloridrico, si ottiene una soluzione acquosa acida la quale evaporata lascia un residuo cristallino.

Questo residuo distillato con potassa fornisce un liquido alcalino, il quale trattato con acido cloridrico dà un cloridrato cristallizzato che col cloruro di platino dà il ***cloroplatinato di piridina:***

$$(C^5H^5N.HCl)^2 PtCl^4.$$

Secondo Haitinger la quantità di piridina, insieme ad un'altra base, sarebbe di 0,1-1 ‰.

Guareschi e Mosso confermarono queste ricerche; dall'alcool amilico commerciale ottennero 0,5 ‰ di piridina.

L'alcol amilico non ben puro contiene anche del *furfurolo:* $C^4H^3O.CHO$, il quale impartisce all'alcol amilico la proprietà di imbrunire coll'acido solforico concentrato.

Prima di adoperare l'alcol amilico come solvente bisogna dunque dibatterlo con circa $^1/_{10}$ del suo peso di acido solforico concentrato, decantarlo, lavarlo bene varie volte con acqua, disseccarlo e rettificarlo raccogliendo ciò che passa a 130°-131°.

Etere di petrolio. — È utile lavare anche questo solvente con acqua acidulata. Contiene alle volte delle traccie di sostanza che dà le reazioni degli alcaloidi.

Ligroino. — Contiene alle volte delle traccie di sali ammoniaci; è bene lavarlo.

Benzene. — In commercio si ha principalmente benzene cristallizzabile: C^6H^6, bollente 79°-80°, benzene bollente 80°-85° e benzene bollente 80°-120°.

Guareschi e Mosso hanno dimostrato che il benzene cristallizzabile di alcune fabbriche contiene della piridina e in maggior quantità nel benzene bollente a 80°-85°.

V. Meyer ha dimostrato sino dal **1884** che il benzene anche detto purissimo conteneva del ***tiofene:*** C^4H^4S il quale si può separare dibattendo in varie riprese il benzene coll'acido solforico concentrato che scioglie di preferenza il ***tiofene***. Il benzene privo di tiofene trovasi ora in commercio ed è anche privo affatto di basi piridiniche. Per vedere se il benzene è privo di tiofene se ne mette un poco in un tubo d'assaggio, si aggiunge un cristallino di isatina e poi acido solforico concentrato; la colorazione azzurro-violetta indica la presenza di tiofene: se il liquido non si colora in azzurro è segno che il benzene è puro.

Toluene. — Monari trovò basi piridiniche anche nel toluene.

Acidi, Basi, Sali e Metalli. — Sono gli stessi reattivi che si usano in generale nell'analisi e debbono sempre essere purissimi. Nel caso poi di doverli usare per ricerche tossicologiche bisogna essere scrupolosamente certi che non contengano traccie di sostanze venefiche.

Sotto questo riguardo vista l'importanza che hanno e la grande quantità che se ne deve usare crediamo utile far cenno particolare degli acidi solforico e cloridrico, dello zinco e dell'acido solfidrico.

È veramente enorme la quantità di arsenico che alle volte fu trovata negli acidi impuri del commercio. Majer (1890) trovò in un campione di acido cloridrico commerciale non meno di 0,24 $\%$ di ***acido arsenioso.***

Hjet trovò nell'acido solforico preparato con piriti spagnuole le quantità seguenti di arsenico:

	Arsenico %
Acido delle camere di piombo.	0,202
» proveniente dalla torre di Glower	0,331
» proveniente dal condensatore Gay-Lussac . .	0,334

Circa la metà dell'acido proveniente dalla torre di Glower è direttamente impiegata a fabbricare dei solfati e l'altra metà va al condensatore di Gay-Lussac.

Smith trovò 1,05 $\%$ di acido arsenioso nell'acido

solforico preparato con piriti norvegesi, e Filhol e Lacassin ve ne trovarono 1,28 e 0,6 %.

La quantità di arsenico nell'acido solforico preparato col solfo di Sicilia o delle Romagne è quasi sempre piccolissima; è molto più grande nell'acido preparato dalle piriti o dalla blenda. Si trova nell'acido quasi tutto allo stato di anidride arseniosa.

Smith trovò 0,69 % di acido arsenioso nell'acido cloridrico.

Mylius ottenne alcuni milligrammi di solfuro di arsenico da 300 grammi di bicarbonato sodico commerciale.

Fresenius ha trovato dell'arsenico in diverse qualità di vetro; ciò non reca meraviglia perchè si usa o si usava l'acido arsenioso per decolorare il vetro.

Un caso di cloroformio contenente arsenico, forse proveniente dall'acido solforico o dall'ipoclorito di calcio che servono nella fabbricazione del cloroformio, è stato osservato da Scholvein (1887).

Acido solforico. — L'acido solforico cosidetto *puro* che si usa come reattivo e che vendesi in commercio contiene spesse volte delle piccole quantità di arsenico. Piccole quantità che non si svelano tanto facilmente.

In un tubo di assaggio si mescola l'acido con un egual volume di acqua. La soluzione raffreddata si versa nel doppio volume di una soluzione satura di cloruro stannoso nell'acido cloridrico fumante. A freddo dopo 30-45 minuti si ha un imbrunimento dovuto ad arsenico metallico (reazione di Bettendorff).

Si può anche diluire l'acido con 3-4 p. d'acqua e trattare il liquido con una corrente di gas solfidrico; se vi è arsenico si otterrà un intorbidamento giallognolo dovuto a solfuro di arsenico.

Queste due reazioni sono sensibili ma non sufficienti per svelare delle minime traccie di arsenico. L'uso dell'apparecchio di Marsh è il saggio più sicuro e sensibile. Si diluisce l'acido con 5 volte il suo peso di acqua e si versa nella boccia dell'apparecchio di Marsh che già funziona con zinco e acido solforico purissimi. Si devono introdurre nell'apparecchio Marsh almeno 50 gr. di acido solforico. Si deve continuare a far funzionare l'apparecchio di Marsh per un'ora ed operare esattamente come si opererebbe nell'analisi chimico-legale. Non si deve osservare la formazione del più piccolo anellino nero o bruno di arsenico.

Acido cloridrico. — Si può ricercare l'arsenico nel modo seguente: Circa 20 cm³ di acido si diluiscono con 20 cm³ di acqua, entro palloncino e poi si trattano o con 10 cm³ di soluzione di acido solfidrico, recentemente preparata, o con una corrente di gas solfidrico. Anche dopo un'ora non si deve osservare nè intorbidamento giallognolo nè colorazione gialla, e ciò tanto a freddo quanto se si scalda. La colorazione o l'intorbidamento giallo starebbe ad indicare la formazione di trisolfuro d'arsenico: As^2S^3.

Col saggio precedente non si svelano quelle minime traccie di arsenico che devono essere assolutamente escluse quando l'acido cloridrico deve servire per ricerche tossicologiche. Furono proposti molti metodi per scoprire minime traccie di arsenico, ma il più sicuro ci sembra quello che consiste nell'esaminare circa 1 chg. di acido e usare l'apparecchio di Marsh, operando nel modo seguente: Circa un chilogramma di acido si mette in una cassula di porcellana e si evapora a bagno maria; per non impiegare una cassula troppo grande è bene usare una cassula più piccola e aggiungere di tanto in tanto l'acido da evaporare. All'acido si deve aggiungere una piccola quantità di clorato di potassio che trasforma l'acido arsenioso in acido arsenico e quindi ne impedisce la volatilizzazione. Secondo alcuni è anche bene aggiungere un poco d'acqua all'acido sino a che il peso specifico sia ridotto a 1,104; se si esamina l'acido concentrato a 1,19 bisogna certamente diluirlo con acqua sino a che il peso specifico non sia più di 1,10-1,12. Evaporato tutto l'acido si tratta il residuo con poca acqua e la soluzione si versa nell'apparecchio di Marsh. Anche dopo circa un'ora dacchè funziona l'apparecchio di Marsh con acido solforico purissimo non si deve osservare la formazione del benchè minimo anello arsenicale.

Per riconoscere l'arsenico nell'acido cloridrico, Fresenius raccomanda anche il modo seguente:

In un apparecchio distillatorio si scalda 1 litro d'acido (D. = 1,10-1,12) dopo aggiunta di un poco di cloruro ferroso puro e si raccolgono i primi 50 cm³ di distillato che si saggiano nell'apparecchio di Marsh con zinco purissimo. Non devono dare traccia d'anello anche dopo lungo tempo. Dovendo introdurre nell'apparecchio di Marsh dell'acido cloridrico, si avverta di mettere nel tubo a cloruro di calcio alcuni pezzetti di potassa caustica.

Per preparare il cloruro ferroso necessario, si scioglie del filo di ferro nell'acido cloridrico puro a 1,10-1,12 e si scalda per qualche tempo la soluzione in apparecchio distillatorio.

È difficilissimo trovare in commercio dell'acido cloridrico privo affatto di arsenico. Piuttostochè purificare, sotto questo aspetto, l'acido commerciale, è meglio prepararlo da cloruro di sodio e da acido solforico purissimi. A questo scopo si prende del salgemma, meglio se in bei cristalli, si polverizza, si scioglie in acqua bollente, si filtra e si evapora a secco la soluzione, agitando bene il residuo entro la capsula in modo da ottenere una polvere che poi si scalda sino ad averla secca

completamente; 4 p. di cloruro puro si trattano con una soluzione di 5 p. d'acido solforico in 4 p. d'acqua. Si opera col noto apparecchio di Woulfe.

Zinco. — Lo zinco commerciale può contenere molto arsenico. L'Hôte, ad esempio, trovò in 1 chg. di zinco le quantità seguenti di arsenico:

			Arsenico in milligrammi
Zinco in foglie dello spessore di mm.	1,75	Vieille-Montagne	36,0
» » » »	0,37	»	30,0
» » » »	0,03	»	20,0
» » » »	1,72	Harfleur	10,0
» » » »	2,00	Comp. Asturienne . . .	26,0

Da altro zinco ottenne un anello piccolissimo.

Lo zinco della « Zinc Company, Pulasky County » estratto dalla calamina, conteneva secondo Bird:

Zinco	99,8611
Piombo	0,0500
Silice	0,0168
Ferro	0,0140
Carbone	0,0580
Arsenico	0,0001
Solfo	—

Questo stesso zinco ridistillato secondo il metodo usualmente adoperato nel Belgio, perde gran parte delle impurezze e contiene:

Zinco	99,9629
Piombo	0,0225
Silice	0,0019
Ferro	0,0121
Carbone	—
Arsenico	—
Solfo	0,0006

Però lo zinco molto impuro non deve servire nemmeno per la purificazione.

In commercio si trova ora facilmente dello zinco che è ben poco arsenicale od è puro affatto.

Per depurare lo zinco si può fondere in un crogiuolo dopo averlo mescolato con un poco di nitrato potassico; quando è stato tenuto in tranquilla fusione un po' di tempo si fa scolare nell'acqua fredda tenuta agitata; così si ha lo zinco granulato. Con un trattamento solo non si riesce a togliere tutto l'arsenico.

Quando lo zinco contiene piccole quantità di arsenico è utile assai il processo seguente di Selmi, basato sul fatto che se si scalda lo zinco in fusione con cloruro di ammonio, l'arsenico viene trasformato in cloruro volatile che si elimina: si prende un crogiuolo di terra, vi si fa fondere il metallo, per 1 chg. del quale si prende un pezzo di cloruro d'ammonio grosso come una doppia noce; si racchiude il sale ammonico in reticella di ferro attaccata ad una spranghetta dello stesso metallo, s'immerge nello zinco fuso sino a toccare il fondo del crogiuolo. Succede un'ebollizione tumultuosa, ed il sale ammonico nell'evaporare trascina seco l'arsenico allo stato di cloruro. Cessata l'ebollizione, si estrae la reticella e si granula lo zinco nell'acqua fredda, con che resta lucido e bianco; si lava bene e si essicca. In questo modo si perde poco metallo e non si ossida. Oltre al non contenere più arsenico, lo zinco diviene facile ad essere attaccato dall'acido solforico quasi che fosse platinato. Sembra che contenga dell'azoturo di zinco. Questa operazione si può fare anche con zinco puro, risparmiando così la platinatura per renderlo attivo (Fr. Selmi).

In ogni caso prima di adoperare lo zinco nelle ricerche chimico-legali, bisogna granularlo o ridurlo in pezzetti piccoli se è in cannelli e poi su una porzione di 20-30 gr. fare con cura la ricerca dell'arsenico mediante acido solforico purissimo.

Anche mediante l'elettrolisi dal solfato di zinco puro, con qualche elemento Bunsen, si può ottenere dello zinco puro; i due poli della pila devono terminare con due lamine di carbone di storta a gas. Ottenuto così, deve poi essere fuso e granulato o colato in cannelli.

Depurazione dell'acido solfidrico. — Generalmente l'acido solfidrico si prepara per l'azione dell'acido solforico diluito sul solfuro ferroso e secondo alcuni questo acido solfidrico può contenere delle traccie di idrogeno arsenicale.

Per avere acido solfidrico purissimo furono proposti vari metodi da Lenz, Draper, Pfordten, Divers e Tetsukichi Shimidzu, Gerhard, Hager, Otto, Winkler, ecc. Meglio è operare secondo consiglia Jacobsen (1888); egli propone un mezzo molto semplice; basta far passare il gas solfidrico, dopo la boccia di lavaggio, su del jodo cristallizzato, il quale, come si sa, anche a freddo trasforma l'idrogeno arsenicale in joduro di arsenico e acido jodidrico, mentre il jodo solido, o in soluzione concentrata, non agisce sull'acido solfidrico. Basta quindi far passare il gas attraverso un tubo ad U ripieno per 30-40 centimetri di minuti cristalli di jodo, suddivisi con lana di vetro, o con perline o frammenti di vetro. Secondo le esperienze dell'autore un solo tubo con jodo basta per togliere tutto l'arsenico che può fornire il solfuro di ferro. Meglio però usare un secondo tubo, per maggiore sicurezza. Il gas solfidrico trascina un poco di vapore di jodo e di acido jodidrico e perciò si laverà dopo il passaggio

attraverso il jodo con acqua o meglio si fa passare attraverso una soluzione di joduro di potassio con potassa caustica.

Prodotti chimici arsenicali. — In molti prodotti chimici commerciali furono trovate delle piccole quantità di arsenico, come, ad esempio, nel carbonato di sodio, nell'ipoclorito di calcio, nel clorato di potassio, nel solfato di sodio, ecc. Questo arsenico proviene dall'avere impiegato in origine dell'acido solforico arsenicale. Nella grande industria chimica si trasforma prima il cloruro di sodio, mediante l'acido solforico, in solfato di sodio e acido cloridrico, quindi se l'acido solforico era arsenicale, l'acido cloridrico, principalmente, conterrà dell'arsenico; col solfato di sodio si prepara il carbonato, coll'acido cloridrico si preparano dei cloruri e del cloro che serve successivamente alla preparazione dell'ipoclorito di calcio, del clorato potassico, ecc., e si capisce quindi come questi prodotti finiscono per essere inquinati di arsenico. Bisogna dunque in ogni caso essere certi dell'assoluta purezza dei reattivi.

Medicamenti ed alimenti arsenicali. — Bisogna anche avvertire che non poche sostanze medicamentose possono essere, per impurezza, arsenicali, e quindi possono essere causa di introduzione nell'organismo di piccolissime quantità di arsenico. Il *magistero di bismuto*, ad esempio, è stato spesse volte riconosciuto come contenente delle piccole quantità di arsenico. Molti prodotti chimici commerciali possono essere arseniferi (V. sopra).

L'acido solforico arsenicale può essere causa di introduzione accidentale di arsenico anche nelle materie alimentari. Un agricoltore notò una volta il fatto che il vino contenuto in tre botti, fatto accuratamente esaminare, conteneva delle traccie di arsenico, mentre una quarta botte dello stesso vino non ne conteneva. Si spiegò questo fatto sapendosi che le tre prime botti erano vecchie ed erano state previamente lavate con acido solforico molto arsenicale, mentre la quarta non era stata lavata con acido solforico.

Molte *materie coloranti* sono arsenicali e basti ricordare il *verde Scheele* o *verde minerale* o *verde svedese*, costituito da arsenito di rame, il *verde Schweinfurth* che è un composto di arsenito e acetato di rame, ecc.; le fucsine possono essere arsenifere essendochè nella loro preparazione si usava e si usa come ossidante l'acido arsenico.

Sono dunque moltissime le cause per cui un veleno può essere anche accidentalmente introdotto nell'organismo. Bisogna quindi che il perito chimico, dato che abbia trovato una minima quantità di veleno, sia molto cauto nel trarre le conclusioni e che rifletta bene a tutte le circostanze che possono indurlo in errore.

II.

RICERCA DEI VELENI GASOSI

I gas, riguardo la loro azione sull'organismo animale, possono essere divisi in più gruppi. In un primo gruppo si possono comprendere quei gas che non sono venefici e mantengono anzi la respirazione e la combustione: *ossigeno* e *protossido di azoto*.

In un secondo gruppo si comprendono quei gas che non sono venefici e che mescolati con ossigeno possono essere introdotti nell'organismo in dose più o meno elevata senza inconvenienti, ma che da soli non mantengono la respirazione e sono gas asfissianti; tali sono l'azoto, l'argon, l'idrogeno, e sino ad un certo punto l'anidride carbonica.

In un terzo gruppo si hanno i gas più o meno venefici, perchè anche mescolati coll'aria o coll'ossigeno non sono respirabili e agiscono più o meno prontamente sui tessuti, sulle mucose o sulla materia colorante del sangue; tali sono l'*ossido di carbonio:* CO, l'*ossisolfuro di carbonio:* COS, il *gas illuminante*, l'*acetilene:* C^2H^2, l'*acido solfidrico:* H^2S, il *gas solforoso:* SO^2, l'*ammoniaca:* NH^3, l'*idrogeno fosforato*, l'*idrogeno arseniale*, l'*idrogeno antimoniale*.

Ricerca dell'ossido di carbonio. — Uno dei gas più velenosi che spesso occorre ricercare nell'aria o nel sangue è l'ossido di carbonio.

Il gas ossido di carbonio insieme ad anidride carbonica si sviluppa in grande quantità quando il carbone brucia incompletamente. Il miscuglio di gas che si sviluppa da un cumulo di carbone in combustione (bragia) dicesi impropriamente *vapore di carbone*. L'ossido di carbonio si forma in questo caso principalmente per riduzione dell'anidride carbonica; la quale, prodotta nella combustione del carbone nei punti ove è un eccesso d'aria, rimane poi ridotta dal carbone incandescente che trovasi in altri punti del cumulo di carbone: per cui si hanno le reazioni seguenti:

$$C + O = CO$$
$$CO + O = CO^2$$
$$CO^2 + C = 2CO.$$

Questo gas si produce tutte le volte che il carbone brucia incompletamente all'aria.

Il carbone scaldato con ossidi metallici può dare ossido di carbonio:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Così pure, alcuni metalli, anche a temperatura non molto alta, possono ridurre l'anidride carbonica:

$$4CO^2 + Fe^3 = Fe^3O^4 + 4CO.$$

Un'altra grave causa di avvelenamento per ossido di carbonio è il gas illuminante.

Il primo caso di avvelenamento per gas illuminante accadde a Parigi nel 1830, in un magazzino della via Bussy. Nel 1841 morì la famiglia Béringer, composta di 6 persone. Il gas proveniva da un sifone e s'infiltrava attraverso il pavimento.

Il chimico industriale Dubrunfaut morì in causa del gas illuminante.

L'analisi del gas che produsse la morte della famiglia Béringer fu fatta da Wurtz e Tourdes e conteneva (Rabuteau) in 100 vol.:

Idrogeno	vol.	31
CH^4	»	22,5
CO	»	21,9
Azoto	»	14
CO^2	»	4,6

In media i principali componenti di un buon gas luce sono:

		Gas impuro	Gas purificato
H	vol.	44 %	47 %
CH^4	»	34 »	36 »
CO	»	8 »	8 »
Idrocarburi pesanti	»	4 »	4 »
H^2S	»	1 »	—
NH^3	»	1 »	—
CO^2	»	4 »	1 »
Azoto	»	4 »	4 »

I componenti il gas illuminante si possono dividere in tre categorie:

Non illuminanti, o poco illuminanti, ma combustibili: H, CH^4, CO;

Illuminanti e combustibili: C^2H^4, C^3H^6, C^2H^2, ecc.;

Impurezze o inutili: H^2O, CO^2, N.

La quantità di idrogeno e di ossido di carbonio nel gas aumenta quanto più alta è la temperatura cui ha luogo la distillazione del carbon fossile.

Un gas che prima aveva la composizione 1) dopo aumentata di molto la temperatura di distillazione aveva quella 2):

	1	2
H^2	38,09	48,02
CO	8,72	13,96
CH^4	42,72	30,70
C^2H^4	7,55	4,51
N^2	2,92	2,81

I forni a calce possono essere causa di numerosi e gravi avvelenamenti per ossido di carbonio; così pure le stufe metalliche.

Secondo Gréhant basta $^1/_{5000}$ di acido di carbonio nell'aria ambiente perchè l'ottava parte del sangue sia avvelenato e che la sua ossiemoglobina sia resa disadatta all'ematosi.

In una camera da letto attigua ad un forno a calce (a Malaunay sulla Senna Inferiore) morirono successivamente vari individui; questi casi di avvelenamento restarono senza spiegazione sino a quando, tolto per altre ragioni questo forno, in quella camera non avvenivano più casi di morte misteriosa. Se forse si fosse subito sin dal primo caso di morte esaminato il sangue si sarebbero evitate molte altre disgrazie. Lehmann cita molti casi di individui morti in vicinanza di fornaci a calce.

L'ossido di carbonio è un gas incoloro, inodoro, del peso specifico 0,96779; il peso di 1 litro è eguale 1,25058.

È poco solubile nell'acqua, però 100 vol. di acqua a 0° ne sciolgono 3,28 vol.; più solubile nell'alcol: tra 0° e 25° 100 vol. di alcol ne sciolgono 20,44 vol.

L'ossido di carbonio si distingue dall'anidride carbonica e da altri gas perchè: 1) brucia con fiamma azzurra trasformandosi in CO^2; 2) non intorbida l'acqua di calce; 3) è inodoro; 4) ha reazione neutra; 5) non è assorbito dagli alcali; 6) è assorbito dal cloruro rameoso in soluzione acida o in soluzione ammoniacale dando il composto: $Cu^2 < \begin{matrix} Cl \\ CO.Cl \end{matrix}$; 7) a caldo riduce l'acido jodico o l'anidride jodica mettendo in libertà il jodo:

$$5CO + 2HJO^3 = 5CO^2 + H^2O + J^2$$
$$5CO + J^2O^5 = 5CO^2 + J^2.$$

La riduzione dell'anidride jodica avviene già a 65°-70°.

Si distingue dagli idrocarburi che pure sono combustibili perchè:

1) Riduce prontamente le soluzioni diluite acquose o acide di cloruro di palladio $PdCl^2$ dando palladio metallico nero e anidride carbonica la quale si svela facendo passare il gas nell'acqua di calce.

Anche l'*etilene* riduce il $PbCl^2$ ma forma aldeide e non anidride carbonica.

2) Riduce il nitrato d'argento ammoniacale dando metallo e nitrito argentico; nel filtrato si può cercare l'acido nitroso colla reazione di Griess.

3) È assorbito dal sangue dando le due strie caratteristiche della emoglobina ossicarbonica.

Tenendo conto di questi caratteri è oggi possibile riconoscere con sicurezza anche delle piccolissime quantità di ossido di carbonio nell'aria e nel sangue.

I metodi principali per riconoscere l'ossido di carbonio nell'aria sono i seguenti:

1) Mediante un aspiratore si fa passare una lenta corrente dell'aria da esaminare attraverso una soluzione diluita di cloruro di palladio contenuta in un tubo a bolle. Il cloruro di palladio rimane ridotto e si precipita una polvere nera di palladio metallico.

Bisogna che l'aria prima di passare pel tubo contenente il cloruro di palladio sia fatta passare attraverso una soluzione di potassa caustica e per un vaso contenente acido solforico concentrato per fissare il polviscolo atmosferico, l'anidride carbonica,

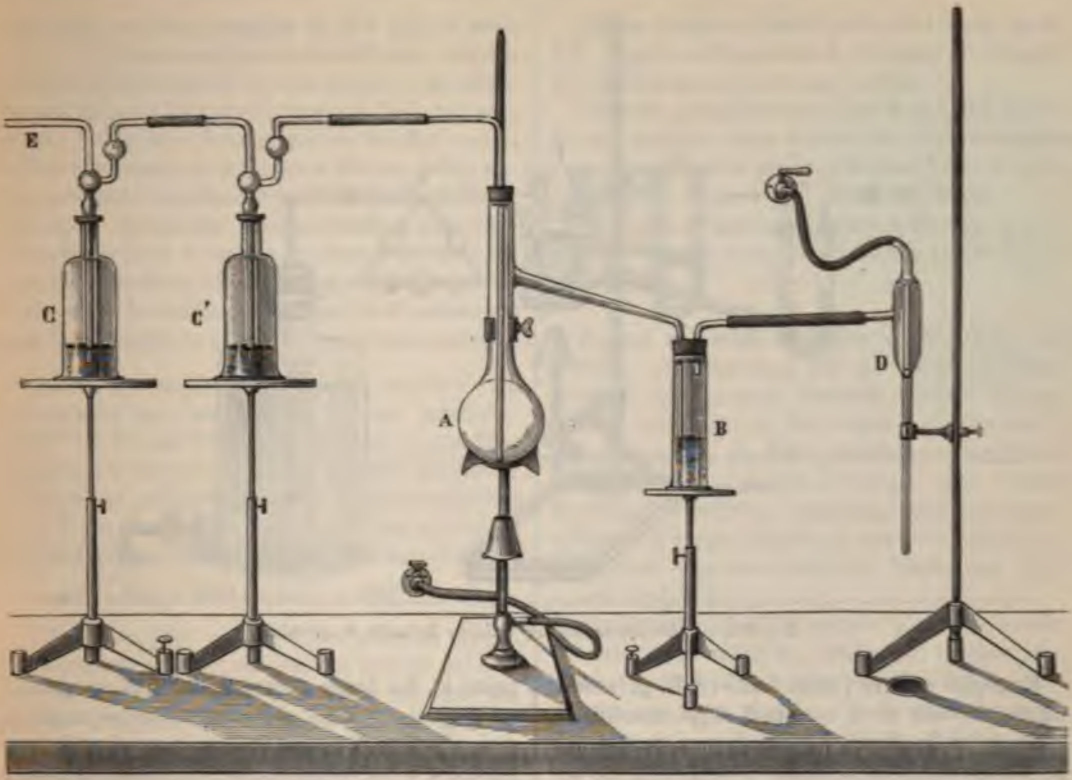


Fig. 271. — Apparecchio per la ricerca dell'ossido di carbonio.

l'acido solfidrico e l'ammoniaca che possono trovarsi nell'aria e andrebbero ad agire sul cloruro di palladio. Meglio ancora attraverso anche un tubo con pomice e soluzione di acetato di piombo per fissare ogni traccia di acido solfidrico.

L'aria dopo che è passata attraverso la soluzione di cloruro di palladio deve essere fatta passare attraverso all'acqua di calce per verificare se si è prodotta dell'anidride carbonica.

2) *Metodo di La Harpe e Reverdin* (1). — Questo processo è basato sul fatto che l'ossido di carbonio fatto passare attraverso all'acido jodico scaldato a 150° (e anche a temperatura minore) rimane ossidato, trasformato in anidride carbonica e del jodo si mette in libertà.

Si fa passare l'aria da esaminare prima attraverso un tubo contenente lana di vetro o cotone per fissare il polviscolo atmosferico, poi attraverso una boccia contenente potassa caustica e un'altra contenente acido solforico concentrato ed infine in un palloncino scaldato a 150° in un bagno d'olio, e contenente un poco di acido jodico in cristalli. Il tubo adduttore dell'aria deve toccare quasi il fondo del palloncino ove è l'acido jodico. Il palloncino è munito di un tubo ricurvo che pesca in una soluzione di salda d'amido la quale si colorirà in azzurro se si mette in libertà del jodo. La colorazione azzurra indica la presenza dell'ossido di carbonio.

La figura 271 rappresenta l'apparecchio per la ricerca dell'ossido di carbonio col metodo Reverdin e La Harpe. A è un pallone tubulato della capacità di circa 100-200 cm^3 con al fondo un poco di acido jodico in polvere; B un bicchiere a piedi con un poco d'acqua con salda d'amido; C C' due boccie di lavaggio contenenti la prima della potassa caustica e la seconda dell'acido solforico concentrato per depurare e disseccare l'aria che deve passare in A e B; prima di C si può mettere un tubo con pomice e acetato di piombo e altri tubi depuranti; D una pompa ad acqua per far passare, mediante aspirazione, l'aria in cui si vuole ricercare l'ossido di carbonio. L'estremo *e* del tubo della boccia C può essere lungo e messo in comunicazione coll'ambiente in cui si ricerca l'ossido di carbonio.

Si comincia collo scaldare mediante piccola fiamma l'acido jodico, poi si fa passare lentamente la corrente del gas. Meglio però scaldare il palloncino a bagno d'olio, con che si può regolare meglio la temperatura, di circa 150°.

Secondo La Harpe (1889) l'ossido di carbonio scompone l'anidride jodica cristallizzata già a 90° con formazione di CO^2 e di J libero.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1889, (3), I, pag. 163.

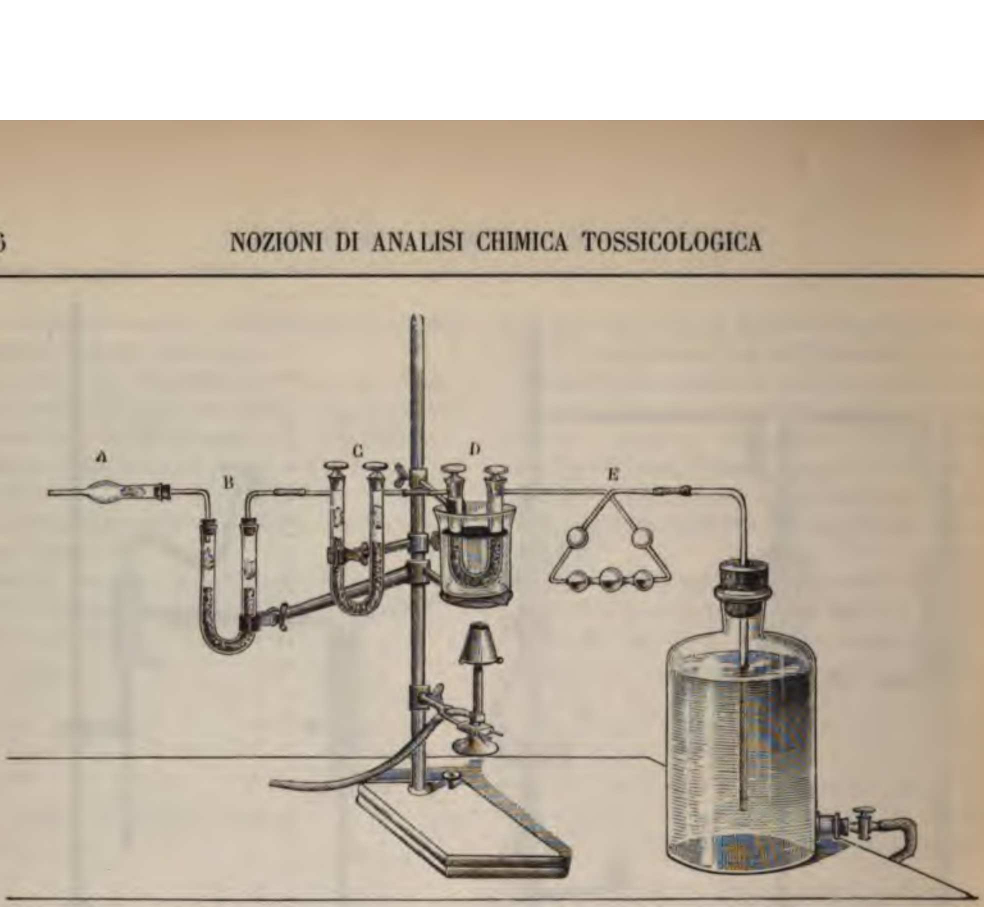


Fig. 272. — Altro apparecchio per la ricerca dell'ossido di carbonio.

È meglio mettere l'acido jodico (8-10 gr.) entro un piccolo tubo ad U munito di tappi smerigliati, come indica la figura 272, in comunicazione con un tubo a bolle E contenente la salda d'amido oppure una soluzione di soda caustica se si vuol dosare il jodo sviluppatosi. Nel tubo A si mette un poco di cotone, in B della potassa caustica in pezzetti e in C della pomice solforosa.

È questo un metodo molto sensibile e può servire a riconoscere $^{1\text{-}2}/_{100,000}$ di CO contenuto in 9 litri di aria e fatti passare nello spazio di 20 minuti (La Harpe e Reverdin).

Ma se l'aria contiene degli idrocarburi, come nel caso di mescolanza col gas illuminante, vi può essere causa di errore perchè gli idrocarburi nelle stesse condizioni possono ridurre l'acido jodico.

Sulla ricerca dell'ossido di carbonio in piccolissima quantità nell'aria, si sono fatti recentemente alcuni studi, basati in fondo sul modo di comportarsi dell'ossido di carbonio coll'acido jodico (1).

3) *Col sangue.* — Mediante un aspiratore si riempie un pallone coll'aria da esaminare, poi vi si aggiungono rapidamente 50-60 cm^3 di sangue fresco defibrinato e si agita. L'ossiemoglobina perde il suo ossigeno e si forma emoglobina ossicarbonica. Esaminando il sangue allo spettroscopio si osserveranno le due bande caratteristiche dell'emoglobina ossicarbonica le quali non scompariranno quando si sarà dibattuto il sangue con soluzione di solfuro di ammonio o con solfato ferroso. Se invece non vi è ossido di carbonio, cogli agenti riduttori comparisce la nota *banda di Stokes*.

4) *Metodo di Bertin-Sans e Moitessier.* — Con questo metodo si può trovare una piccola quantità di ossido di carbonio nel sangue. È basato sull'estrazione dell'ossido di carbonio dal sangue per farlo combinare tutto con una piccola quantità di sangue che poi si esamina allo spettroscopio.

Si diluisce il sangue da esaminare con $^2/_3$ del suo volume di acqua per sciogliere bene la materia colorante del sangue e far in modo che poi si possa trasformare in metemoglobina.

Il sangue così diluito si versa in un matraccio a fondo piatto e a pareti robuste e vi si aggiunge un eccesso di ferrocianuro potassico in polvere, il quale trasforma l'emoglobina ossicarbonica in metemoglobina e mette in libertà l'ossido di carbonio che rimane sciolto nel liquido. Con un tubo a rubinetto si fa comunicare il matraccio con un piccolo tubo di Cloez contenente pochi centimetri cubi di soluzione diluita di sangue fresco. Il matraccio deve essere scaldato in bagno d'acqua a 40°. Il tubo di Cloez

(1) V. M. Nicloux, *Comptes Rendus*, 1898, t. CXXVI, pag. 746; A. Gautier, *Ivi*, id., pagg. 793, 871 e 931; Potain e Drouin, *Ivi*, id., pag. 938, sulla ricerca col cloruro di palladio; Saint-Martin, *Comptes Rendus*, t. CXIV, pag. 1006 e t. CXXVI, pag. 1036.

Secondo Desgrez e Nicloux (*Comptes Rendus*, 1897, t. CXXV, pag. 973) il sangue degli avvelenati con cloroformio contiene dell'ossido di carbonio, e secondo Saint-Martin (*Comptes Rendus*, t. CXXVI, pagg. 535 e 1037) e Desgrez e Nicloux (*Ivi*, id., pag. 758) il sangue normale degli animali viventi a Parigi, trattato cogli acidi organici, sviluppa una piccola quantità di ossido di carbonio.

comunica con una campana di 4-5 litri e nella quale si fa prima il vuoto sino a circa 30 mm. Aprendo con precauzione i robinetti si fa passare il gas attraverso il tubo di Cloez, ma lentamente. Quando è raggiunto l'equilibrio della pressione nei due vasi si riduce nuovamente la pressione a 30 mm. nella campana chiudendo il robinetto prima del tubo di Cloez, poi chiuso il robinetto di comunicazione colla macchina pneumatica si aprono di nuovo i robinetti del matraccio e del tubo di Cloez; il liquido del matraccio entra quasi in ebollizione e dopo 10-15 minuti si esamina il liquido del tubo di Cloez allo spettroscopio.

Ricerca dell'acetilene: C^2H^2. — L'acetilene è un idrocarburo non saturo della formola generale: C^2H^{2n-2}. Trovasi in piccola quantità nel gas illuminante e si forma in quantità notevole durante la combustione incompleta di molte materie organiche quali il gas illuminante, l'etere, ecc. Ora si prepara in grande per l'azione dell'acqua sul carburo di calcio:

$$C^2Ca + H^2O = CaO + C^2H^2.$$

L'acetilene puro è un gas non velenoso o assai poco velenoso (Pictet), ma quale si ottiene dal carburo di calcio contiene sempre molte impurezze fra cui dell'idrogeno fosforato che è velenosissimo. La ricerca di questo gas nell'aria può dunque essere in alcuni casi assai interessante.

L'acetilene è un gas incoloro, di odore molto sgradevole quando è impuro. Il suo peso specifico è = 0,89820; il peso di 1 litro = 1,16219.

È solubile in un egual volume di acqua; l'alcol ne scioglie 6 volumi. L'acido solforico concentrato lo assorbe rapidamente.

L'acetilene brucia con fiamma splendente fuliginosa. È assorbito da molte soluzioni metalliche con alcuna delle quali dà dei precipitati caratteristici.

L'acetilene $\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix}$ contiene l'idrogeno facilmente sostituibile dei metalli, dando degli acetiluri; si direbbe quasi che questo idrocarburo ha funzione acida.

Il gas acetilene può essere riconosciuto, anche in piccola proporzione, nell'aria, mediante le reazioni seguenti:

1) Fatto passare attraverso una soluzione di cloruro di palladio dà un precipitato bruno rossiccio; però il cloruro di palladio non è ridotto, nè si produce CO^2 (differenza dall'ossido di carbonio);

2) Fatto passare attraverso una soluzione di nitrato d'argento dà un precipitato bianco di acetilenuro d'argento. Reazione molto sensibile.

Se si adopera la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento il precipitato è gelatinoso;

3) Colla soluzione di cloruro rameoso: Cu^2Cl^2 ammoniacale dà un precipitato di color rosso bruno costituito da acetilenuro rameoso: Cu^2C^2.

Questa reazione è molto bella ed è molto sensibile. $^1/_{200}$ di milligrammo di acetilene in 100 cm^3 di aria o di gas inerte si può svelare.

Basta far gorgogliare un poco di gas illuminante in una soluzione ammoniacale di cloruro rameoso per avere subito un precipitato rosso-rame di acetilenuro di rame.

4) Colla soluzione di cloruro mercurico dà precipitato bianco e cristallino costituito da $C^2H^2HgCl^2$ (Biginelli).

Ricerca dell'acido solfidrico. — Non sono rari i casi di avvelenamento per gas acido solfidrico, come ad esempio negli individui obbligati alla pulizia od alla vuotatura delle fogne; ma pare che in questo caso altri gas della putrefazione concorrano all'avvelenamento. Agisce sul sangue come l'ossido di carbonio e trasforma l'ossiemoglobina in composti solforati. Il sangue avvelenato con acido solfidrico è rosso scuro o azzurro nerastro; diluito con acqua è nero verdastro.

Esaminando allo spettroscopio il sangue avvelenato con acido solfidrico, diluito con molta acqua, si osserva oltre le due righe ordinarie dell'ossiemoglobina una terza riga fra C e D che corrisponde a quella della solfometemoglobina; Eulenburg ha osservato che diluendo con acqua il sangue avvelenato per acido solfidrico le righe di assorbimento ordinarie scompaiono più rapidamente.

Se si deve ricercare l'acido solfidrico nel sangue o in altre parti dell'organismo bisogna fare sollecitamente l'analisi per evitare che si produca acido solfidrico per putrefazione.

In ogni caso si fa passare attraverso la sostanza da esaminare una corrente di gas inerte, come ad esempio idrogeno puro, il quale scaccia l'acido solfidrico e facendo gorgogliare il gas attraverso soluzioni metalliche e specialmente la soluzione alcalina di acetato di piombo, sarà facile svelarlo.

In modo analogo si ricerca nell'aria; si fa, mediante un aspiratore, passare l'aria attraverso a una soluzione di acetato di piombo nella potassa caustica e si avrà un intorbidamento nero oppure attraverso una soluzione diluita di ammoniaca contenente poche goccie di nitroprussiato di sodio e si otterrà colorazione violetta.

Come si possa ricercare l'acido solfidrico nelle acque è detto nelle nostre **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 142.

La reazione di Fischer può essere applicata anche alla ricerca diretta dell'acido solfidrico nell'urina.

Si tratta l'urina con 5 goccie di acido cloridrico concentrato, 1-2 goccie di cloruro ferrico e una piccola quantità di cloridrato di paramidodimetilanilina; dopo poco tempo si avrà colorazione azzurra.

È meglio però far passare una corrente di aria

attraverso l'urina e far passare il gas in soluzione alcalina di acetato di piombo.

Ricerca del gas solforoso. — Il gas solforoso agisce come irritante, come altri acidi minerali. Pare non agisca in modo speciale sui globuli sanguigni.

Si può ricercare questo gas nell'aria tenendo conto principalmente delle reazioni seguenti:

1) La carta bagnata con salda d'amido e soluzione di acido jodico (carta jodica amidata) si colora in azzurro.

2) La carta bagnata con soluzione di nitrato mercuroso annerisce.

3) L'aria in cui si trova del gas solforoso fatta passare attraverso acqua di bromo produce dell'acido solforico che si riconosce col cloruro di bario. Egualmente succede facendola passare attraverso acqua che tiene in soluzione del jodo.

Si può dosare l'anidride solforosa, in un determinato volume d'aria, dosando la quantità di acido solforico prodotta secondo la reazione seguente:

$$SO^2 + 2H^2O + Br^2 = H^2SO^4 + 2HBr$$

precipitandolo allo stato di solfato baritico: $BaSO^4$. 233 p. di $BaSO^4$ corrispondono a 64 p. di SO^2.

III.

RICERCA DEI VELENI VOLATILI IN SOLUZIONE ACIDA

Ricerca del fosforo, dell'acido cianidrico e di altri veleni volatili in soluzione acida. — Le principali sostanze venefiche volatili di cui dobbiamo tener conto in questo caso sono le seguenti:

Fosforo;	Fenolo;
Acido cianidrico;	Creosoto;
Cloroformio;	Anilina;
Alcol;	Cloralio idrato;
Etere;	Acido cloridrico;
Acetone;	Acidi formico e acetico;
Acido nitrico;	Cloro;
Solfuro di carbonio;	Ipocloriti;
Essenze;	Jodo;
Nitrobenzene;	Bromo.

I due più importanti sono il fosforo e l'acido cianidrico. S'intende che in questo caso non tratteremo che delle sostanze volatili col vapor d'acqua quando il liquido è acido sia per acido tartarico, sia per acido solforico. Fra i veleni volatili o meglio gassosi, si può comprendere anche l'ammoniaca, ma se il liquido è acido l'ammoniaca non distilla o solo in piccolissima quantità. Per fare la ricerca dei veleni volatili si deve prima ridurre la sostanza in poltiglia con acqua e aggiungere acido tartarico sino a che il liquido sia manifestamente acido.

Ricerca del fosforo. — Numerosi sono stati i casi di avvelenamento con fosforo specialmente dopo l'uso dei fiammiferi fosforici. Il fosforo può essere somministrato sotto forma di infuso col caffè od altra bevanda. È uno di quei veleni che debbono essere dal perito chimico ricercati assai presto, poco dopo avvenuto l'avvelenamento, perchè durante i processi putrefattivi può scomparire. In casi di esumazione non fu quasi mai con sicurezza trovato il fosforo. Le esperienze di R. Bellini hanno dimostrato che del fosforo mescolato con materia grassa e posto nel terreno può essere riconosciuto anche dopo molto tempo; ma queste sono condizioni alquanto diverse di quelle in cui può trovarsi il fosforo nell'organismo animale in caso di veneficio.

Saggio preliminare di Scherer. — Sarà utile prima di incominciare qualunque saggio di esaminare come si comporta la sostanza con una carta imbevuta di una soluzione di nitrato di argento ed un'altra carta imbevuta di acetato di piombo. A questo scopo si mette una parte della sostanza da esaminare entro un matraccio che si chiude con un tappo cui sono attaccate due cartoline, una imbevuta di soluzione di acetato di piombo, l'altra di soluzione di nitrato d'argento. Si lascia a sè in luogo oscuro oppure si scalda a 30°-40°. Se le due carte anneriscono non si è sicuri della presenza del fosforo perchè l'annerimento della carta piombica indica la presenza dell'acido solfidrico il quale annerisce anche la carta col nitrato d'argento. Ma se si annerisce la carta di nitrato d'argento e non quella piombica allora si ha un indizio della presenza del fosforo.

Ricerca del fosforo col metodo di Mitscherlich (1). — Una terza parte della sostanza da analizzare si

(1) Mitscherlich Eilhard, celebre chimico, nato nel 1794 in Neurede presso Jever Ostfriesland e morto nel 1863 in Schönberg presso Berlino.

Fra i numerosi ed importanti lavori di Mitscherlich basterà ricordare la scoperta dell'*isomorfismo* (*Sulle relazioni che esistono tra la forma cristallina e le proporzioni chimiche*, Berlino 1822-23) e la scoperta del *dimorfismo* (*Sui corpi che affettano due forme cristalline diverse*, 1822), le ricerche sulle fermentazioni, sui derivati del benzene (acido benzenesolfonico, solfobenzile, nitrobenzina, azobenzene, clorobenzene, ecc.), sullo sviluppo del calore per la trasformazione dello solfo, sull'acido cinnamico, sulla forza catalitica e l'eterificazione, ecc. ecc.

A lui debbonsi inoltre molte ricerche di chimica mineralogica.

A Berlino ora s'innalza un monumento alla memoria di Mitscherlich.

Il suo metodo di ricerca del fosforo in casi di veneficio è del 1855 (*Entdeckung des Phosphors bei Vergiftung; Erdmann Journ.*, 1855, t. LXVI).

Fig. 273. — Apparecchio per la ricerca del fosforo.

impiega per la ricerca del fosforo e degli altri veleni volatili. Per la ricerca del fosforo bisogna procedere in modo alquanto diverso secondochè alla sostanza da esaminare fu aggiunto dell'alcol od altra sostanza che impedisca la fosforescenza. Le materie da esaminare possono essere i visceri, se l'avvelenamento fu seguito da morte, oppure materia vomitata o liquidi trovati nell'ambiente in cui si suppone sia avvenuto l'avvelenamento. Se si hanno da analizzare visceri, intestini, ecc., si debbono ben tagliuzzare. Il tutto si mette entro un matraccio con acqua in modo da formare una poltiglia che poi si acidula con soluzione di acido tartarico sino a che il liquido abbia netta reazione acida. Il matraccio è in comunicazione con un refrigerante e con un altro matraccio, più piccolo, che serve come collettore.

Le figure 273 e 274 rappresentano l'apparecchio disposto in modo che si può osservare il vapore del refrigerante all'oscuro. Tutto l'apparecchio distillatorio è meglio però sia posto in una camera completamente oscura. Il matraccio B può essere scaldato a fuoco diretto o meglio a bagno d'olio. Nella figura 274 il matraccio è scaldato in modo che rende impossibile confondere lo scintillio della fiamma colla luce fosforica che può prodursi nel tubo del refrigerante B. Anche esperimentando coll'apparecchio A si può togliere questo inconveniente coll'interporre fra B e il refrigerante M N una larga lamina metallica.

Si scalda il liquido sino all'ebollizione e si osserva attentamente il tubo raffreddato dal refrigerante e anche le parti BA (fig. 273) e AC (fig. 274) del tubo non raffreddato. Se vi è fosforo anche in minima traccia si vedrà apparire una nubecola luminosa mobilissima che oscilla entro il tubo, poi mano a mano che passa il vapore d'acqua rimane trascinato nel refrigerante, poi nel matraccio collettore. La produzione di questa nubecola o anello luminoso fosforescente è caratteristica per il fosforo. Se vi è dell'alcol o dell'etere si scalda prima a bagno maria, poi a fuoco diretto.

Ad ogni modo quando vi è fosforo, sia pure in piccolissima quantità, non vi è pericolo di confondere il fenomeno della vera fosforescenza con qualunque altro fenomeno luminoso, ed anche l'apparecchio semplicissimo rappresentato dalla figura 275 può servire benissimo; in E si mette un tubo a bolle con nitrato d'argento per vedere se si sviluppa qualche gas o vapore riduttore.

Se vi sono anche solamente traccie di fosforo si vedrà innalzarsi dal matraccio A verso B una nubecola mobilissima luminosa, con colore verdognolo, e nel punto C ove si conserva il vapore d'acqua si vedrà fermarsi e tornare indietro se si toglie un momento la fiamma dal matraccio A. Ottenuto questo fenomeno si deve continuare a distillare sino a che non si vede più nulla.

Vi sono però molte sostanze che impediscono o disturbano la produzione della fosforescenza; tali sono l'essenza di trementina, l'alcol, l'etere, il

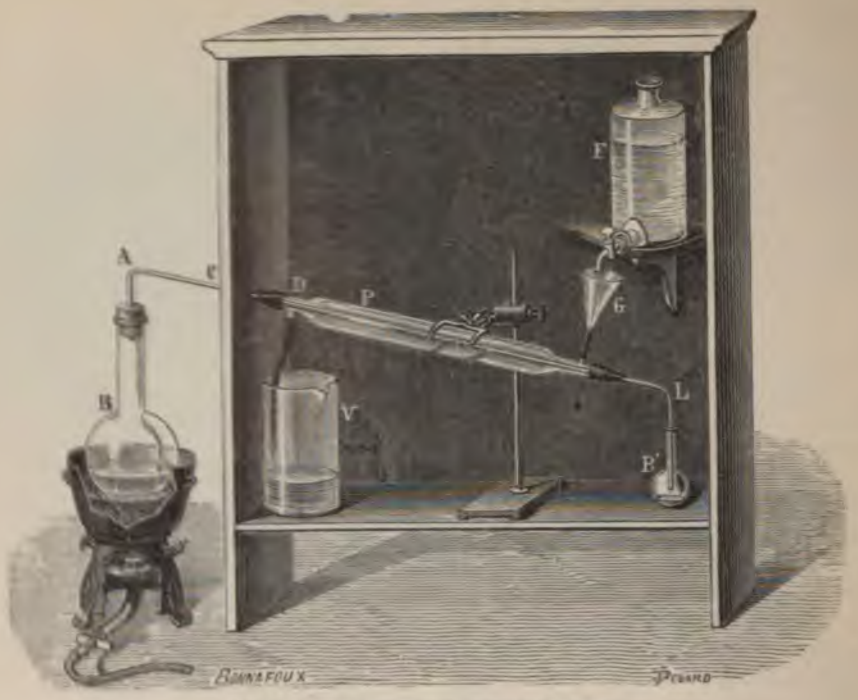


Fig. 274. — Apparecchio per la ricerca del fosforo.

fenolo (se in grande quantità), ecc. Perciò vi può essere fosforo senza che si manifesti la fosforescenza. In ogni caso è indispensabile esaminare il liquido distillato il quale non solo può contenere il fosforo distillato, ma anche dell'acido fosforoso. Perciò una parte almeno del distillato si tratta con acqua di cloro concentrata e fresca oppure con acido nitrico fumante, poi si evapora a bagno maria sino a piccolissimo volume. In queste condizioni il fosforo o l'acido fosforoso sono trasformati in acido fosforico che non è volatile. Il residuo quasi secco si riprende con 4-6 cm^3 di acqua e si divide in due parti: una si tratta con cloruro di ammonio, ammoniaca e solfato di magnesio e si avrà il noto precipitato di fosfato ammonico-magnesico, se vi era acido fosforico, l'altra si tratta con acido nitrico poi colla soluzione nitrica di molibdato di ammonio e si scalda a non più di 40° e si avrà il noto precipitato giallo di fosfomolibdato di ammonio.

Ad escludere ogni benchè minimo dubbio sulla presenza di qualche composto volatile di arsenico, il quale darebbe le reazioni dell'acido fosforico, sarà utile acidulare bene un poco del liquido distillato con acido cloridrico e trattarlo con acido solfidrico: non si deve avere precipitato giallo.

Adoperando 150 grammi di sostanza contenente mg. 1,5 di fosforo e quindi $^1/_{100{,}000}$ del peso totale, Mitscherlich potè distillare 90 gr. di liquido in circa mezz'ora, senza che cessasse la fosforescenza; ed avendo egli interrotta l'esperienza e lasciato il matraccio aperto per 15 giorni, poi ripresa la distillazione, osservò di nuovo la fosforescenza con quasi la stessa intensità di prima.

Quando i liquidi contengono sostanze che impediscono la fosforescenza del fosforo, quali l'alcol, l'etere, il benzene, l'etere di petrolio, la trementina, ecc., si deve badare che prima distillano l'etere e l'alcol e in genere i liquidi molto volatili, poi si osserva la fosforescenza; però coll'essenza di trementina ed altre essenze il fenomeno è mascherato in modo permanente.

Se la quantità di fosforo non è estremamente piccola, si potrà osservare in fondo al liquido distillato qualche granellino di fosforo. Mitscherlich da 150 grammi di materia contenente 20 mg. di fosforo ottenne dei granelli, la decima parte dei quali bastò per caratterizzare il fosforo.

Metodo di Dusart e Blondlot. — Questo metodo serve bene o come conferma del metodo di Mitscherlich se si è osservata la fosforescenza o meglio per riconoscere il fosforo quando non sia stato possibile riconoscerlo in causa della presenza di alcol, etere, trementina, ecc. È basato sul fatto che se si tratta il liquido contenente il fosforo o gli acidi ipofosforoso e fosforoso (e non l'acido fosforico) con idrogeno nascente, il fosforo allo stato di vapore oppure trasformato in idrogeno fosforato si sviluppa mescolato all'idrogeno e tanto il vapore di fosforo quanto

l'idrogeno fosforato comunicano alla fiamma di questo una bella colorazione verde che si osserva bene schiacciando la fiamma con un pezzo di porcellana. Non solo, ma se il vapore di fosforo o l'idrogeno fosforato si fanno passare attraverso una soluzione neutra di nitrato d'argento rimangono trasformati in fosfuro d'argento mescolato con argento metallico e questo fosfuro d'argento messo in un apparecchio e trattato con zinco e acido solforico

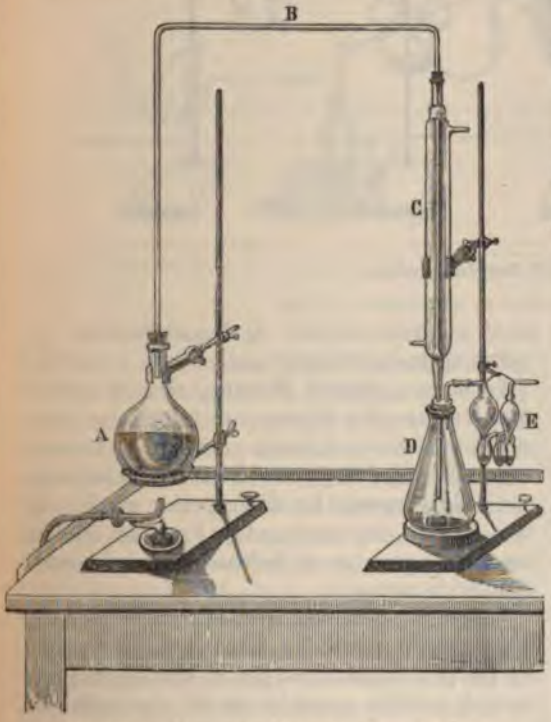


Fig. 275. — Altro apparecchio per la ricerca del fosforo.

diluito fornisce una miscela gassosa (di idrogeno e idrogeno fosforato o vapori di fosforo) che brucia con fiamma colorata di un bel verde.

Facendo sviluppare dell'idrogeno, ad esempio in un liquido in presenza di acido fosforoso o di acido ipofosforoso, si ottiene dell'idrogeno fosforato:

$$H^3PO^2 + 2H^2 = H^3P + 2H^2O.$$

Il quale gas fosforato in presenza di nitrato d'argento dà del fosfuro d'argento:

$$6AgNO^3 + 2PH^3 = 2PAg^3 + 6HNO^3.$$

Il fosfuro per ossidazione dà acido fosforico:

$$2Ag^3P + 3H^2O + O^5 = 6Ag + 2H^3PO^4.$$

Coll'idrogeno nascente il fosfuro si ritrasforma in idrogeno fosforato che brucia con bella fiamma verde:

$$2Ag^3P + 3H^2 = 6Ag + 2PH^3.$$

Questa è la reazione che dicesi ***reazione di Dusart-Blondlot***.

Nella boccia A (fig. 276) si mette dello zinco purissimo, privo specialmente di fosforo, e dell'acido

Fig. 276. — Apparecchio di Dusart-Blondlot.

Fig. 277. — Apparecchio di Dusart-Blondlot.

solforico diluito, poi si aggiunge la sostanza da esaminare e si fa gorgogliare il gas che si sviluppa attraverso una soluzione di nitrato d'argento contenuta nel tubo B. Se vi era nel liquido del fosforo o gli acidi fosforoso e ipofosforoso la soluzione di nitrato d'argento darà un precipitato nero di fosfuro di

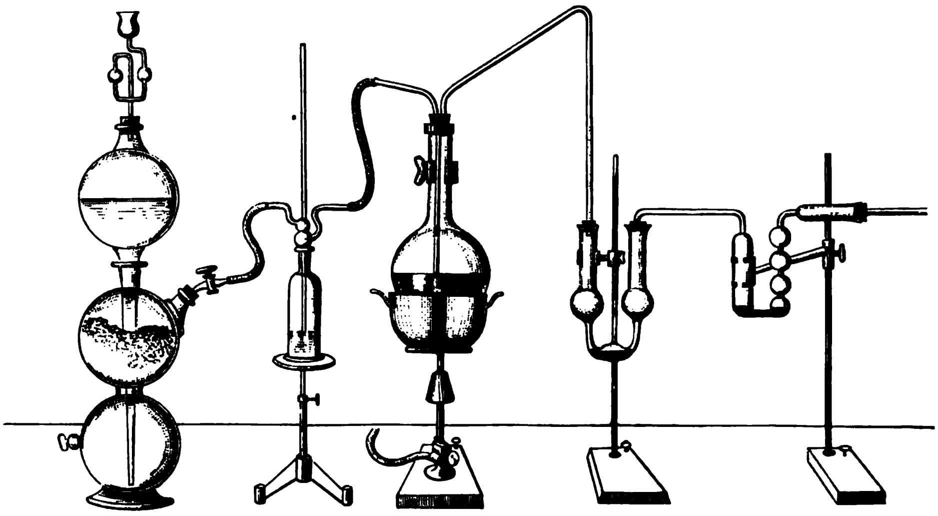


Fig. 278. — Apparecchio di Fresenius e Neubauer.

argento che deve essere raccolto su un filtrino, lavato bene. La formazione di un precipitato nero non è caratteristica del fosforo perchè anche l'arsenico e l'antimonio lo darebbero, e perciò bisogna introdurre il detto precipitato nell'apparecchio di Dusart e Blondlot (fig. 277).

Nella bottiglia *a* si mette lo zinco puro e l'acido solforico, poi il precipitato nero ottenuto precedentemente; il tubo ad U contiene della pomice imbevuta di potassa caustica e termina con un tubo munito di robinetto e di una punta di platino. Fatto funzionare l'apparecchio col solo zinco ed acido solforico sino a che sia scacciata tutta l'aria, si accende il gas idrogeno all'estremo munito di punta in platino, e si osserva bene che la fiamma anche schiacciata con un pezzo di porcellana non ha affatto colorazione verde. Allora si versa entro l'apparecchio il precipitato nero ottenuto precedentemente, insieme al piccolo filtrino di carta, e si osserva bene la fiamma. Se vi è fosfuro di argento si osserverà la colorazione verde della fiamma specialmente se schiacciata con un pezzo di porcellana.

Metodo di Scherer o di Fresenius e Neubauer. — Quando la sostanza da esaminare contiene qualche sostanza che impedisca la fosforescenza, sarà bene scacciare il fosforo a caldo con una corrente di anidride carbonica e raccoglierne i vapori in tubi contenenti nitrato d'argento. Si fa sviluppare anidride carbonica in un apparecchio di Kipp che gorgoglia in un matraccio contenente la sostanza da esaminare acidulata con acido tartarico e scaldato a bagno maria; i gas e vapori gorgogliano attraverso una soluzione di nitrato d'argento contenuta nei tubi (fig. 278).

Il precipitato nero che si otterrà dovrà essere posto nell'apparecchietto di Dusart-Blondlot per vedere se produce fiamma verde.

Veramente, secondo Blondlot, si deve mettere entro l'apparecchio direttamente le sostanze organiche ove si ricerca il fosforo, insieme allo zinco ed acido solforico, e far passare il gas in una soluzione di nitrato d'argento (fig. 276); però è meglio operare secondo che raccomandano Fresenius e Neubauer, cioè scacciare il fosforo a caldo in corrente di anidride carbonica.

Fresenius e Neubauer mettono la sostanza da esaminare in un matraccio scaldato a bagno maria e attraverso al liquido fanno passare una regolare corrente di anidride carbonica lavata; l'anidride carbonica che passa attraverso il liquido si fa gorgogliare in tubi a bolle contenenti soluzione di nitrato d'argento. Terminata l'operazione si raccoglie il precipitato nero che si sarà ottenuto nei tubi a bolle e si introduce nell'apparecchio di Blondlot-Dusart.

Per la ricerca dei veleni volatili in generale noi preferiamo l'uso dell'apparecchio seguente (fig. 279). Nel matraccio A piuttosto ampio si mettono le sostanze da esaminare, ben tagliuzzate e fattane poltiglia con acqua se già non lo sono. Il collo del matraccio o pallone è munito di un tappo a due fori per uno dei quali passa il tubo di un imbuto a chiavetta B e per l'altro un tubo a bolle con termometro C. Il liquido che distilla passa pel refrigerante D e si raccoglie in E; se vi è qualche sostanza troppo facilmente volatile o gassosa si può fissare nel tubo A contenente soluzione di nitrato d'argento o altra soluzione reattiva secondo i casi. Il pallone o matraccio A può essere scaldato a bagno maria o a bagno d'olio se occorre. Per le sostanze molto volatili si scalda a bagno maria e allora distillano

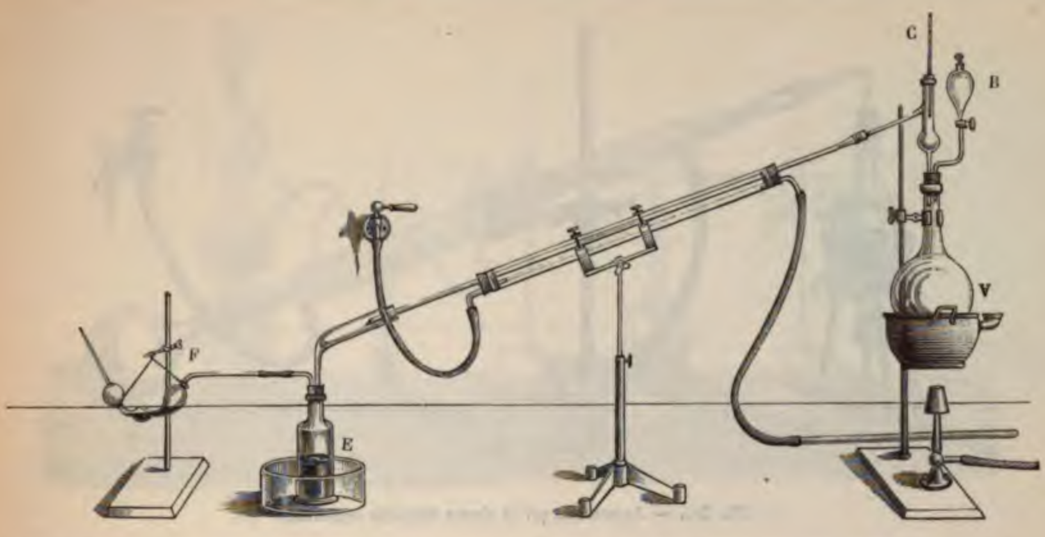


Fig. 279. — Apparecchio per la ricerca dei veleni volatili in generale.

facilmente il cloroformio, l'etere, l'etere di petrolio, il solfuro di carbonio, ecc. Se la sostanza non è tanto facilmente volatile si può scaldare a bagno di cloruro di calcio o di olio. Se la poltiglia non è troppo densa si può distillare anche a fuoco nudo, avvertendo però che in questo caso non aderisca sostanza organica al fondo del matraccio, nel qual caso si decomporrebbe per azione pirogenica e darebbe dei prodotti di composizione organica. Meglio riscaldare a bagno d'olio.

Nel caso che non siano passate sostanze volatili col vapore d'acqua, sarà utile ripetere la distillazione coll'aggiunta di acido solforico diluito che si può versare per B. Più facilmente così distilla il fenolo messo in libertà dal fenilsolfato di potassio: $C^6H^5OSO^3K$ mediante l'acido solforico.

Il termometro non serve veramente in questo caso per determinare un punto di ebollizione, ma tanto per avere un'idea sulla più o meno facilità con cui bolle la materia distillata. Si dovrà appena incominciano a distillare le prime goccie osservare bene il tubo interno del refrigerante ed il vaso collettore E per vedere se passano delle gocciole oleose o se l'acqua che distilla è torbida, limpida, ecc.

È chiaro che questo apparecchio può servire non solo per l'acido cianidrico e gli altri veleni volatili senza fosforescenza, ma anche per il fosforo; basta in questo caso operare all'oscuro. La nubecola fosforescente si osserverà benissimo nel tubo C ove è il termometro, e poi nel tubo del refrigerante.

Per i veleni molto volatili quali il cloroformio, l'acido cianidrico, ecc., si dovranno esaminare le prime porzioni distillate. Quindi bisogna avere in pronto varie boccie E eguali da potere sostituire mano a mano che il liquido distilla.

In F si mette generalmente una soluzione di nitrato d'argento che serve a fissare l'acido solfidrico, i vapori di fosforo, l'idrogeno fosforato, ecc.

Ricerca dell'acido cianidrico e dei cianuri. — L'acido cianidrico o prussico ed i suoi sali o cianuri sono veleni potentissimi. Queste sostanze si debbono possibilmente ricercare poco tempo dopo avvenuta la morte, perchè dopo un certo tempo in presenza di materie putrefatte si scompongono e non se ne riconosce più traccia. Si deve anche riflettere che l'acido cianidrico ed i cianuri passano, almeno in parte, nell'urina allo stato di solfocianato.

L'acido cianidrico od acido prussico allo stato anidro è un liquido incoloro, mobile, rifrangente, bollente a 26°,1, e che raffreddato, cristallizza a — 14°. Ha odore intenso d'essenza di mandorle amare, è solubilissimo in acqua, alcol ed etere. In commercio si trovano soluzioni acquose al 2, al 10, al 50, al 70 %. Sotto forma di acqua di mandorle amare o di acqua di lauro ceraso, si usa in soluzione all'1 ‰. Quest'acido, per l'azione degli agenti idratanti, tende a trasformarsi in acido formico. Coi metalli forma i cianuri tra i quali velenosissimi ricordiamo il *cianuro di potassio:* KCN, il *cianuro di mercurio* ed i *doppi cianuri di potassio e d'argento, di potassio e d'oro*. I doppi cianuri stabili quali il ferrocianuro di potassio (prussiato giallo) ed il ferricianuro di potassio (prussiato rosso) non sono venefici. L'acido cianidrico può essere stato causa di avvelenamento anche sotto forma di acqua di lauro ceraso, di acqua di mandorle amare, di essenza di mandorle amare, costituita principalmente dalla benzocianidrina.

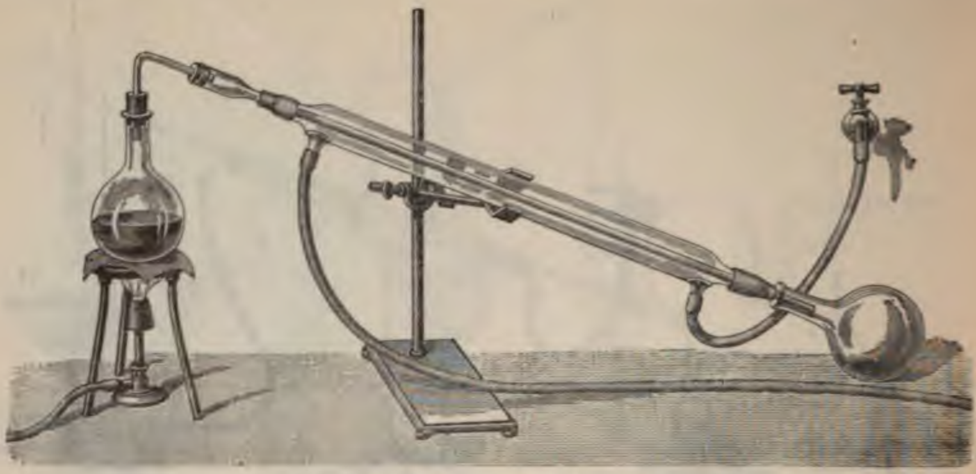


Fig. 280. — Apparecchio per la ricerca dell'acido cianidrico.

Il cianuro di potassio è decomposto da tutti gli acidi anche diluiti con sviluppo di acido cianidrico; il cianuro di mercurio è molto più stabile e non è decomposto dagli acidi organici; in presenza però di cloruro di sodio sviluppa acido cianidrico anche cogli acidi organici diluiti.

Per riconoscere l'acido cianidrico libero od i cianuri venefici si procede come segue: in una storta tubulata piuttosto ampia o in un matraccio si introducono le materie convenientemente triturate o tagliuzzate e mescolate con un poco d'acqua; la massa si rende acidula coll'aggiunta d'un poco di acido tartarico e si aggiunge inoltre una certa quantità di cloruro di sodio. La storta deve comunicare con un refrigerante Liebig e questo con un palloncino tubulato od altro vaso collettore. Può servire anche l'apparecchio semplicissimo rappresentato dalla figura 280. Si scalda la storta a bagno di cloruro di calcio o a bagno d'olio sino a 105°-110°. Il distillato si raccoglie successivamente in tante porzioni di 5 cm^3. E in queste porzioni di liquido distillato si cerca l'acido cianidrico colle sue reazioni caratteristiche, e specialmente la trasformazione in azzurro di Prussia e in solfocianato di ammonio.

Queste due reazioni che si debbono fare sulle prime porzioni del liquido distillato si eseguiscono come è ampiamente descritto nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pagine 74-75, in cui sono pure descritte le altre reazioni dell'acido cianidrico e dei cianuri.

È utile prima di distillare di mettere, sospesa alla tubulatura della storta, una striscia di carta imbevuta col reattivo di Schönbein, cioè una carta bagnata prima con una soluzione $^1/_{1000}$ di solfato di rame e poi in una soluzione alcolica al 3 $^0/_0$ di resina di guaiaco. Se la carta non diventa azzurra siamo quasi certi che non si è sviluppato acido cianidrico e se diventa azzurra è resa molto probabile la presenza dell'acido cianidrico.

L'aggiunta del cloruro di sodio è fatta allo scopo di facilitare la decomposizione del cianuro di mercurio per mezzo dell'acido tartarico, le esperienze di Plugge e di Marenco avendo dimostrato che il cianuro di mercurio in presenza dei cloruri alcalini è decomposto anche dagli acidi deboli e quindi la ricerca del cianuro di mercurio non richiede un procedimento speciale. Il sangue, l'albumina, l'urina, ecc., decompongono, specialmente in presenza di acido tartarico, prontamente il cianuro di mercurio con sviluppo di acido cianidrico (Marenco).

Il fatto che il cianuro di mercurio coi cloruri alcalini sviluppano facilmente acido cianidrico cogli acidi anche diluitissimi si può spiegare ammettendo che in soluzione diluita il cianuro mercurico sia decomposto dal cloruro alcalino e si abbiano quindi in soluzione quattro sali:

$$Hg(CN)^2 + 2NaCl = HgCl^2 + 2NaCN,$$

cioè cloruro mercurico, cianuro di sodio, cianuro mercurico e cloruro potassico, o i loro joni; mano a mano che l'acido tartarico decompone il cianuro sodico continua la reazione indicata sino a che tutto il cianuro mercurico sia decomposto.

Otto ha dimostrato che nelle condizioni sovraindicate anche il ferrocianuro di potassio, che è un cianuro stabile non venefico, può sviluppare delle piccole quantità di acido cianidrico, e propose la modificazione seguente al processo precedente, per distinguere la presenza dei cianuri venefici o dell'acido cianidrico anche in presenza di ferrocianuro. Dopo che si è acidulato il liquido coll'acido tartarico si dibatte il liquido con carbonato di calcio puro in forma di latte e recentemente precipitato, poi si procede alla distillazione come fu detto. È chiaro

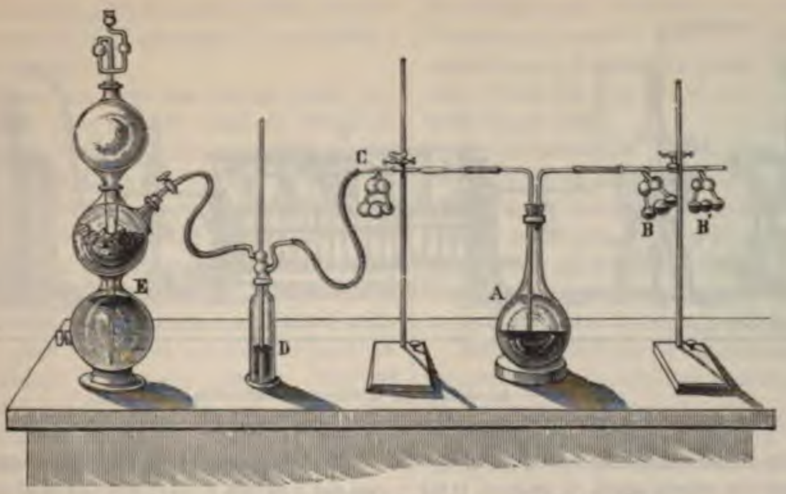


Fig. 281. — Apparecchio di Jacquemin per la ricerca dell'acido cianidrico.

che l'acido tartarico agendo tanto sui cianuri semplici quanto sul ferrocianuro potassico mette in libertà gli acidi cianidrico: HCN e ferrocianidrico: $Fe(CN)^6H^4$; il carbonato di calcio agisce sull'acido ferrocianidrico, lo neutralizza trasformandolo in ferrocianuro di calcio che non dà più acido cianidrico durante la distillazione, mentre l'acido cianidrico libero o reso libero dall'acido tartarico non reagisce col carbonato di calcio e passa nel liquido distillato.

Per la ricerca dei cianuri alcalini in presenza dei ferrocianuri si può anche procedere in altro modo: si mescola la sostanza sospetta con soluzione concentrata di bicarbonato sodico entro storta o matraccio e si distilla a bagno d'olio; se si ottengono le reazioni dell'acido cianidrico nel distillato vuol dire che esisteva o allo stato libero o allo stato di cianuro potassico od altro cianuro venefico. L'anidride carbonica decompone i cianuri alcolici venefici ma non il ferrocianuro di potassio.

Questo metodo non vale però nel caso del cianuro di mercurio.

Il metodo da noi descritto in principio serve benissimo in ogni caso.

Jacquemin ricerca l'acido cianidrico libero od i cianuri semplici nel modo seguente: si fa passare attraverso la sostanza, resa alcalina con carbonato sodico e contenuta in un matraccio A (fig. 281), una corrente di anidride carbonica; l'anidride carbonica deve essere ben lavata, poi fatta passare attraverso un tubo a bolle C contenente nitrato d'argento e così essere certi che non contiene nulla che intorbidi questa soluzione, poi dopo il vaso A passa attraverso i tubi a bolle B B' contenenti nitrato d'argento che serve a fissare l'acido cianidrico sotto forma di cianuro d'argento.

Secondo le ricerche di Autenrieth il ferrocianuro di potassio: $FeCy^6K^4$ è decomposto con sviluppo di acido cianidrico dagli acidi minerali diluiti a 0,1 % e anche dagli acidi formico, acetico, butirrico, benzoico, lattico, tartarico, anche a temperatura ordinaria. Egli ha osservato che una soluzione all'1 % di ferrocianuro di potassio mescolato con solo gr. 0,03 di acido tartarico dà nel distillato dell'acido cianidrico; verso 100° agiscono in questo senso anche l'acido solfidrico, l'acido carbonico, i fenoli, l'etere acetacetico ed i solfoni acidi quali il trimetilsolfone: $(CH^2SO^2)^3$. Insieme all'acido cianidrico si forma un precipitato bianco di ferrocianuro ferroso: $FeCy^6FeK^2$, stabilissimo e che in contatto dell'aria non si trasforma in azzurro di Prussia.

L'acido carbonico agirebbe nel modo seguente:

$$2FeCy^6K^4 + 3CO^2 + 3H^2O =$$
$$= 6HCy + FeCy^6K^2Fe + 3K^2CO^3.$$

Alla temperatura di 40° anche il succo gastrico decompone il ferrocianuro di potassio; i peptoni e la caseina a 37°-38° non forniscono che traccie di HCy, ma alla ebollizione ne dànno grande quantità. Il ferrocianuro di potassio è innocuo quando non è assorbito contemporaneamente a degli acidi.

Secondo l'autore il metodo di ricerca dell'acido cianidrico in presenza di ferrocianuro di potassio, che consiste nel distillare in presenza di anidride carbonica non può essere impiegato. Già a 75° una soluzione di ferrocianuro trattata con corrente di gas anidride carbonica, dà acido cianidrico.

Riconosciuta la presenza del ferrocianuro egli filtra la sostanza da esaminare, tratta il filtrato con soluzione di cloruro ferrico e acidula con acido cloridrico; si ottiene così un precipitato di azzurro di Prussia. Si filtra di nuovo, si aggiunge bicarbonato di sodio e si distilla. Nel distillato si troverà l'acido cianidrico che preesisteva libero o allo stato di cianuro alcalino. Nel caso del cianuro di mercurio

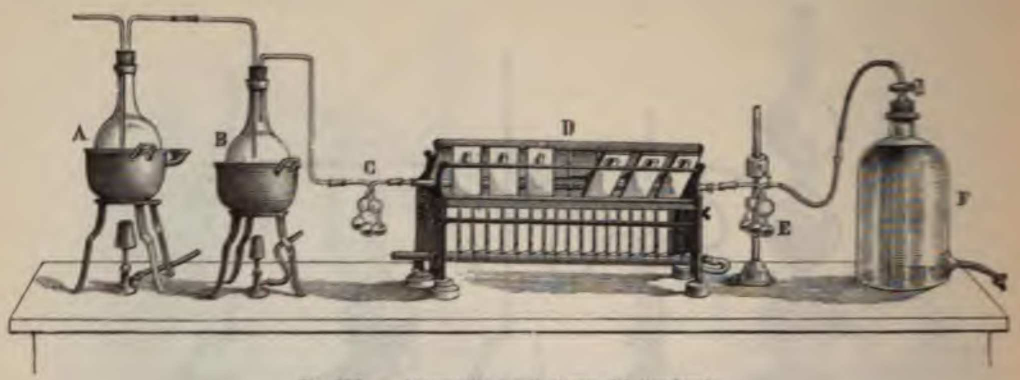


Fig. 282. — Apparecchio per la ricerca del cloroformio.

basta aggiungere alcuni centimetri cubi di soluzione d'acido solfidrico; in questo modo si svelano 0,01 di cianuro in 200 cm³ di una soluzione di ferrocianuro al 10 %.

Il cianuro di mercurio è assai stabile in presenza degli alcali fissi, dell'ammoniaca, dei carbonati alcalini e degli acidi ossigenati diluiti e freddi; invece l'acido solfidrico ed il solfuro di ammonio lo decompongono completamente.

Per ricercare il cianuro di mercurio in caso di perizie l'autore distilla il prodotto con acido tartarico e soluzione concentrata d'acido solfidrico. Come è noto, il cianuro di mercurio è molto solubile nell'etere, però l'etere non toglie che incompletamente il cianuro di mercurio dalla sua soluzione acquosa.

Ricerca del cloroformio. — Il cloroformio distilla facilmente col vapor d'acqua (V. fig. 279, pag. 493); se è in quantità notevole si vedono nel distillato delle goccie pesanti, che cadono al fondo del distillato e si sente manifesto l'odore del cloroformio; se invece è in piccola quantità rimane sciolto nell'acqua distillata, la quale però ha l'odore e il sapore dolciastro caratteristici del cloroformio.

Nel distillato si dimostrerà la presenza del cloroformio mediante le reazioni seguenti:

1) Un poco del liquido distillato si mescola con alcune goccie di anilina e una soluzione concentrata, alcolica di potassa, poi si scalda. Si manifesterà l'odore ributtante dell'*isocianuro di fenile* o *fenilcarbilamina*, formatosi nel modo seguente:

$$CHCl^3 + C^6H^5NH^2 + 3KOH =$$
$$= C^6H^5NC + 3KCl + 3H^2O.$$

Si noti che facendo bollire il cloroformio con potassa, svolgesi un debole odore ammoniacale, che non può però confondersi con quello dell'isocianuro di fenile;

2) Un poco del distillato, scaldato con una soluzione alcolica di nitrato d'argento, fornisce un precipitato bianco di cloruro di argento;

3) Un poco del liquido cloroformico, scaldato con del β naftolo e soluzione concentrata di potassa, dà una bella colorazione azzurra;

4) Scaldato con soluzione di solfuro di ammonio non si colora (differenza dell'idrato di cloralio).

Secondo alcuni, quando la quantità di cloroformio è piccolissima e può essere mescolato con altre sostanze nel distillato, conviene meglio ricercarlo, adoperando il metodo di Lallemand, Perrin e Duroy, basato sul fatto, che facendo passare il vapore di cloroformio con vapore d'acqua attraverso un tubo contenente pezzetti di porcellana e arroventato, il cloroformio si decompone, dando dell'acido cloridrico, che può essere riconosciuto col nitrato d'argento.

L'apparecchio, disposto nel modo seguente, serve bene per riconoscere anche delle piccolissime quantità di cloroformio (fig. 282).

Un fornello D, nel quale si riscalda un tubo di vetro di Boemia o di porcellana, lungo circa 40 cm., contenente dei pezzettini di porcellana ben lavata e disseccata, messa allo scopo di aumentare la superficie riscaldata, cui deve trovarsi in contatto il vapore di cloroformio umido.

In A si mette la sostanza da esaminare: sangue, materie tagliuzzate, ecc., acidulate con acido tartarico; in B un pallone eguale al precedente per trattenere la schiuma che può formarsi in A. I due palloni sono scaldati a bagno maria. In C è un tubo a bolle con nitrato d'argento, che serve come tubo testimonio per dimostrare che nel gas che passa attraverso C verso E non vi è nè cloro, nè acido cloridrico che possano intorbidare il nitrato d'argento. In E vi è del nitrato d'argento e con F si aspira una corrente d'aria da A B in C D E. Si scalda prima il tubo al rosso, poi si scaldano i bagni maria e si fa passare una lenta corrente di aria, aprendo il robinetto di F. Se vi era cloroformio, si vedrà intorbidare il liquido in E e non in C. Anche con poco cloroformio si ha molto cloruro d'argento.

Ma, badisi bene, questa reazione non è caratteristica del cloroformio; il cloruro di etilene, il cloruro

di etile o qualunque altro composto clorurato volatile può decomporsi analogamente al cloroformio e dare cloruro d'argento.

Alcuni si servono di questo metodo anche per dosare il cloroformio; tenendo conto che 119.5 di cloroformio: $CHCl^3$ corrispondono a 430.5 di cloruro d'argento: 3AgCl (1).

Riguardo la ricerca del cloroformio è da avvertire, come osservò Berthelot (1881), che allorquando si decompone in un tubo rovente il vapore di cloroformio umido si può incorrere in qualche errore causa la possibile presenza di gas acetilene o di acido cianidrico, i quali dànno col nitrato d'argento un precipitato bianco. È vero che mettendo, come nel nostro apparecchio (V. fig. 282, pag. 496), una soluzione di nitrato d'argento prima del tubo rovente, si vede se vi è qualche gas che precipiti il nitrato d'argento, ma l'acido cianidrico o l'acetilene potrebbero formarsi per azione pirogenica entro il tubo stesso. Tanto più se l'idrocarburo trovasi in presenza di ammoniaca, nel qual caso si forma facilmente acido cianidrico (2). Ciò può accadere colla analisi dell'aria espirata. È perciò che Berthelot consiglia di far gorgogliare i prodotti di decomposizione del cloroformio nell'acqua contenuta in due o tre tubi a bolle; poi terminata l'esperienza, far bollire un poco l'acqua per scacciare ogni traccia di acido cianidrico o acetilene, mentre il poco acido cloridrico diluitissimo non si elimina, poi trattare col nitrato d'argento per avere il cloruro d'argento. Con questa modificazione si dovranno quindi mettere due o tre tubi a bolla E invece di uno solo, come è disegnato nella figura 282.

Si noti inoltre che se si fa passare del vapore di cloroformio con aria secca attraverso il tubo rovente può formarsi insieme ad acido cloridrico anche del cloro e questo non solo non è trattenuto dall'acqua dei tubi E, ma dovendo far bollire un poco detta acqua dopo l'esperimento, si corre pericolo di eliminare una parte del cloro prodotto.

Molto sensibile per il riconoscimento del cloroformio nel liquido distillato è la reazione di Vitali. In un matraccio piccolo e a collo largo, munito di un tappo a tre fori, si fa passare una corrente di idrogeno puro; per uno dei fori passa un tubo munito di imbuto a robinetto, nel quale si mette la sostanza da esaminare (liquido distillato) e pel terzo foro passa un tubo di vetro terminato a punta di platino. Rimpetto alla punta di platino si mette un pezzo di reticella di rame. Riempito l'apparecchio di idrogeno, si accende questo all'estremo del tubo con punta di platino; la fiamma, anche se vi è immerso il rame, rimane incolora, o, almeno, non verde; se allora si lascia cadere dall'imbuto a chiavetta il liquido nel matraccio, l'idrogeno trascina il vapore di cloroformio ed all'istante si vede la fiamma

(1) Secondo le esperienze di Regnault (*Annales de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXXI, pag. 383) facendo passare il vapore di cloroformio attraverso un tubo scaldato, si decompone, si sviluppa una miscela di cloro e di acido cloridrico, si deposita del carbone e dopo l'esperienza si trova nella parte anteriore del tubo e nel recipiente dei piccoli cristalli aciculari del cloruro di carbonio di Julin (C^6Cl^6, oggi detto *perclorobenzene*). Julin di Abo, in Finlandia, non ottenne il suo composto dal cloroformio, ma per caso in una distillazione di acido nitrico e fu poi analizzato da Faraday e da Phillips nel 1821 (*Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XVIII, pag. 269).

Questo cloruro fu poi preparato dal cloroformio e studiato da Basset (*Bull. Soc. Chim.* (2), t. IX, pag. 218).

Il vapore del cloroformio passando attraverso un tubo scaldato al rosso si decompone parte anche in *percloretano* (da cui può formarsi $C^2Cl^4 + Cl^2$) e idrogeno:

$$2CHCl^3 = C^2Cl^6 + H^2$$

e parte, come fu detto, in *cloro, acido cloridrico* e *carbone:*

$$CHCl^3 = Cl^2 + HCl + C.$$

La formazione del gas cloro è stata da Ragsky (*Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XLVI, pag. 170 e in Watts, *Dict. of Chem.*, I, pag. 920 e *Journ. de Pharm. et de Chim.* (3), 1850) utilizzata per svelare il cloroformio nel sangue. Una certa quantità di sangue, appena tolto dall'organismo, è messa in un matraccio in comunicazione con un tubo scaldato, al cui estremo sta una carta bagnata con joduro di potassio e colla d'amido. Il matraccio è scaldato a bagno maria ed il vapore di cloroformio decomposto fornisce il cloro che colora in azzurro la carta. Con questo processo Ragsky poteva svelare 1 p. di cloroformio in 1,000,000 di p. di sangue.

Snow adoperò l'apparecchio di Ragsky e vi aggiunse un tubo con nitrato d'argento.

Duroy (*Journ. de Pharm. et de Chim.* (3), XX, pag. 401) preferisce far passare attraverso al sangue una corrente d'aria che trascina il vapore di cloroformio.

L'idea dunque di utilizzare la decomposizione del cloroformio per mezzo del calore in ricerche tossicologiche non è di Lallemand, Perrin e Duroy, ma bensì di Ragsky.

Se vi è insieme al vapore di cloroformio molto vapore d'acqua probabilmente allora si forma di preferenza dell'acido cloridrico e non del cloro libero. Resta ad ogni modo il fatto che non tutto il cloro del cloroformio rimane trasformato in cloro precipitabile dal nitrato d'argento, perchè si formano anche i cloruri C^2Cl^6 e C^6Cl^6, e quindi non può essere completamente esatto il *metodo di dosamento* del cloroformio basato su questa reazione. È però forse il migliore metodo che si conosca.

(2) Nel nostro caso essendo il liquido contenuto in A acidulato ed essendovi il tubo C non può passare dell'ammoniaca in D.

dell'idrogeno in cui è immersa la reticella di rame colorarsi in verde.

È questa una utile modificazione del metodo generale di Beilstein, di riconoscere i composti organici clorurati, bromurati e jodurati. Se si mette nella fiamma incolora di un becco Bunsen un pezzetto di ossido nero di rame attaccato ad un filo di platino, la fiamma rimane incolora, ma se si mette sul pezzo di ossido di rame una goccia di liquido contenente una traccia di composto clorurato, si ha colorazione verde o verde-azzurra della fiamma.

Secondo alcuni (1897-1898) il cloroformio nell'organismo animale in parte si decompone, dando dell'ossido di carbonio.

Ricerca del cloralio idrato. — Il cloralio idrato: $CCl^3.CH(OH)^2$ trovasi nel distillato; anch'esso distilla col vapore d'acqua. Dà tutte le reazioni sovraccennate pel cloroformio. Il distillato però non ha l'odore del cloroformio, ma invece lo manifesta quando si scalda con potassa caustica.

Trattando un poco del liquido distillato con solfuro di ammonio e scaldando un poco si osserva una colorazione rossa con intorbidamento rosso-ranciato. Questa reazione distingue il cloralio dal cloroformio.

Il liquido distillato si esaurisce con etere e se si evapora questo, ottiensi un residuo cristallino che darà tutte le reazioni dell'idrato di cloralio.

Ricerca del solfuro di carbonio. — Il solfuro di carbonio è un liquido incoloro, mobilissimo, rifrangente, di odore caratteristico, non sgradevole, anzi etereo quando il composto è purissimo; peso specifico 1,293 a 15°. Bolle a 47°-48°; assai poco solubile in acqua: 1 p. in 800 p.

Un litro di soluzione acquosa ne contiene:

Gr. 2,04	a	0°
» 1,94	a	10°
» 1,87	a	15°
» 1,79	a	20°
» 1,69	a	25°
» 1,10	a	40°
» 0,14	a	49°

Solubile in 6-7 p. di alcol a 90 %, solubile in tutte le proporzioni nell'alcol assoluto e nell'etere.

Distilla facilmente col vapore d'acqua.

È un veleno potente, che agisce scomponendo i globuli rossi.

Nel liquido distillato si potrà riconoscere il solfuro di carbonio nel modo seguente:

1) Una porzione del liquido distillato si tratta con un poco di soluzione di acetato di piombo; non deve aversi precipitato, nè annerimento; il che distingue il solfuro di carbonio dall'acido solfidrico. Al liquido così trattato si aggiunge un eccesso di soluzione concentrata di potassa caustica e si scalda; allora il solfuro di carbonio rimane scomposto e formasi un precipitato nero di solfuro di piombo;

2) Si tratta un poco del distillato con un poco di zinco purissimo e acido cloridrico: si sviluppa dell'acido solfidrico, riconoscibile con carta ad acetato di piombo e si forma della *formotioaldeide* $(CH^2S)^x$, che ha un odore intensamente agliaceo (Guareschi). È una reazione molto sensibile. Ha luogo nel modo seguente:

$$CS^2 + 2H^2 = CH^2S + H^2S;$$

3) Un poco del distillato si fa bollire con ammoniaca concentrata e alcol per alcuni minuti o meglio fatta la miscela del distillato con ammoniaca concentrata e alcol, si scalda un poco e si lascia a sè in palloncino chiuso. Evaporando il liquido si avrà un residuo che conterrà del solfocianato di ammonio:

$$CS^2 + 4NH^3 = NH^4.S.CN + (NH^4)^2S.$$

Il residuo della evaporazione acidulato con acido cloridrico e trattato con cloruro ferrico si colorirà in rosso. È una reazione molto sensibile, che svela ancora 0,05 di solfuro di carbonio in 10 cm³ di acqua.

4) Il solfuro di carbonio scaldato con una soluzione alcolica di potassa caustica si scioglie trasformandosi in *xantogenato di potassio:*

$$CS^2 + KOH + C^2H^5OH = CS\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown SK \end{matrix} + H^2O$$

la cui soluzione acquosa trattata con solfato di rame dà un precipitato giallo di xantogenato di rame e col nitrato di cobalto un precipitato nero.

Ricerca dell'alcol, etere, acetone. — Per riconoscere queste sostanze nel liquido distillato, nelle urine, ecc., valgono le reazioni che furono ampiamente descritte nel *Commentario*, vol. I, p. 1ª, articoli **Acetone**, pagg. 25-26, **Alcol**, pagg. 219-220; in quest'ultimo articolo sono riassunte le reazioni differenziali principali fra l'alcol, l'aldeide e l'acetone.

Per la ricerca dell'acetone nell'urina si vegga: **Nozioni di Zoochimica**, pag. 445 di questo volume.

Ricerca del fenolo. — Non sono rari i casi di avvelenamento per fenolo: $C^6H^5.OH$, il quale passa nelle urine allo stato di sale potassico degli *acidi fenilsolforico:* $C^6H^5.OSO^3K$ e *fenilglicuronico*. In caso di avvelenamento è da esaminare anche l'urina.

Il distillato contenente il fenolo ha l'odore di questo. Si noti che le materie putrefatte possono dare nel distillato una traccia di fenolo e di p. cresolo, ma in quantità così piccola, che non si può confondere col fenolo che si otterrà in caso di veneficio.

Il fenolo nel liquido distillato si potrà riconoscere colle reazioni già accennate nel *Commentario*, vol. II, parte 1ª, pag. 133.

Col reattivo di Millon e a caldo le soluzioni anche diluitissime di fenolo si colorano in rosso. Questa reazione è sensibile a $^1/_{200.000}$, ma non è caratteristica, perchè altri fenoli, quali i creosoli, l'acido salicilico, ecc., dànno questa reazione.

Anche pel dosamento del fenolo rimandiamo al citato articolo del *Commentario*.

Riguardo al riconoscimento del fenolo nell'urina si deve notare che l'urina normale contiene dell'acido solforico sotto forma di acido solforico etereo o combinato (V. **Nozioni di Zoochimica**, pag. 434) allo stato di sali potassici degli acidi:

fenilsolforico: $C^6H^5O.SO^3H$,
indosolforico: . . . . . . , ecc.

Sulla quantità totale di circa 2 gr. di acido solforico che in 24 ore si elimina per l'urina, $^1/_{10}$ solo si trova allo stato di etere, il resto ($^9/_{10}$) in istato di solfati minerali o acido solforico preformato. Per l'uso dei medicinali a base di fenolo o peggio poi in caso di veneficio per fenolo è molto aumentata la quantità di acido solforico combinato nell'urina. Come si determini questo è detto in **Nozioni di Zoochimica**, pagina 435 di questo volume.

Per dosare il fenolo nell'urina si distillano 500 cm³ di urina acidulata con 20 cm³ di acido cloridrico e si saggia il distillato coll'acqua di bromo, di tanto in tanto; continuasi a distillare sino a che non si ottiene più intorbidamento coll'acqua di bromo.

Le diverse porzioni distillate riunite si trattano con acqua di bromo sino a che il liquido rimanga giallo, si lascia a sè perchè si depositi bene il precipitato, si decanta e si filtra il liquido, per filtro tarato, trattasi il precipitato con poco acido solforoso e a freddo per trasformare il bromuro di tribromofenolo: $C^6H^2Br^3OBr$ in tribromofenolo: $C^6H^2Br^3OH$ completamente bianco. Il precipitato, raccolto e lavato, viene disseccato bene in disseccatore con acido solforico, sino a peso costante.

A 331 p. di tribromofenolo corrispondono 94 p. di fenolo.

Si può anche adoperare uno dei metodi descritti a pag. 134 del *Commentario*, vol. II, parte 1ª (1).

Ricerca dell'anilina. — L'anilina: $C^6H^5NH^2$ è una base debole, che può distillare col vapore d'acqua anche quando il liquido è acidulato.

L'anilina può facilmente riconoscersi nel distillato colle reazioni già indicate nell'articolo **Anilina**, nel *Commentario*, vol. I, parte 1ª, pag. 362.

Si noterà che le soluzioni di anilina dànno coll'acqua di bromo un precipitato bianco (come il fenolo) costituito da tribromoanilina: $C^6H^2Br^3NH^2$; anche col reattivo Millon si comporta in modo analogo al fenolo.

Nel caso che l'anilina fosse mescolata al fenolo si può separare, tenendo conto di questi due fatti: 1) se si distilla una miscela dei due corpi, alcalinizzata con eccesso di potassa, passa solamente l'anilina; 2) se si acidula molto il liquido con acido solforico e si estrae con etere, questo porta via solamente il fenolo e non l'anilina.

Si noterà inoltre che le soluzioni anche molto diluite di anilina dànno un precipitato bianco lattiginoso quando si trattano con formalina, cioè con soluzione al 40 % di aldeide formica; il precipitato è costituito da $C^6H^5.N = CH^2$.

Ricerca dell'acido cloridrico. — Si deve innanzi tutto vedere se la sostanza da esaminare ha o no forte reazione acida e se questa forte reazione acida si osserva anche nel distillato. In una porzione del filtrato si può determinare l'acidità con soluzione titolata di soda caustica.

Anche prima di distillare si può ricercare in genere la presenza di acidi minerali, ad esempio col reattivo di Günzburg, che si prepara con 1 p. di *floroglucina* e 1 p. di *vanillina* in 30 p. di *alcol*.

Perciò si evaporano in cassula di porcellana alcune goccie del filtrato con un egual numero di goccie del reattivo, scaldando a b. m. o a fuoco diretto con piccola fiamma. Se vi sono acidi minerali liberi, cloridrico o solforico, osservasi un residuo colorato in rosso intenso o rosso giallognolo; l'acido nitrico dà un colore giallo rossiccio. Gli acidi organici, quali gli acidi acetico, butirrico, lattico e anche l'acido cloridrico combinato cogli albuminoidi, non dànno questa reazione.

Questo reattivo ha un certo valore se la reazione è negativa.

Anche il *violetto cristallizzato* (*Kristallviolett*) è un buon reattivo; in soluzione diluita passa cogli acidi minerali prima all'azzurro, poi al verde; cogli acidi organici: acetico, lattico, butirrico, non cambia colore.

Sulla distillazione dell'acido cloridrico ha gran valore la concentrazione dell'acido; l'acido in soluzione molto diluita non distilla coll'acqua; bisogna che la soluzione arrivi alla concentrazione del 10 % perchè distilli anche dell'HCl. È meglio dunque trattare la sostanza con un poco di acqua, filtrare e sottoporre alla distillazione il filtrato. L'acido cloridrico si trova principalmente nelle ultime porzioni che distillano.

Ricerca dell'acido nitrico. — L'acido nitrico è un veleno molto energico, corrosivo al massimo grado; ingiallisce la pelle e le mucose e in genere tutti i tessuti contenenti materie albuminoidi, colle quali

(1) Si vegga inoltre: P. Spica, *Sopra un caso di avvelenamento per acido fenico* (*Atti del R. Istituto Veneto di Scienze*, 1893-94, t. V, serie VII).

forma l'acido xantoproteico. Gli avvelenamenti per acido nitrico sono quasi tutti o per suicidio o casuali, essendo un acido che si usa molto nelle arti e nelle industrie sotto il nome di *acquaforte*. Rarissimi sono gli avvelenamenti per acido nitrico a scopo criminoso.

L'avvelenamento per acido nitrico si riconosce già allo stato delle mucose dell'individuo avvelenato.

Se l'acido è diluito molto viene facilmente assorbito, ma se l'acido è concentrato la sua azione è tutta locale, corrode i tessuti.

Il color giallo delle mucose e la reazione acidissima della materia da esaminarsi saranno già un criterio per riconoscere quest'avvelenamento. Se si esaminano però i visceri lungo tempo dopo avvenuto l'avvelenamento, dopo che è incominciata la putrefazione, gran parte dell'acido nitrico può essere stato neutralizzato. Ma ad ogni modo la presenza di questi può essere facilmente svelata. È vero che nelle condizioni normali l'organismo animale contiene dei nitrati, come ad esempio nell'urina, ma la quantità di questi è sempre piccolissima. Anche gli alimenti possono contenere dei nitrati, specialmente alcuni erbaggi, ma sempre in assai piccola quantità.

In caso di veneficio per acido nitrico si devono esaminare le materie gialle e il liquido filtrato che si ottiene trattando la sostanza con acqua fredda.

Le macchie gialle dovute all'acido non scompaiono coll'acqua e nemmeno coll'alcol, coll'etere, cogli alcali; anzi cogli alcali il colore giallo passa al ranciato. Le macchie disseccate sono molto più pallide, ma umettandole il colore si ravviva.

Se si distilla il liquido acido ottenuto trattando la materia con acqua fredda e filtrando si ottiene un distillato che contiene acido nitrico e nel tempo stesso può osservarsi lo sviluppo di vapori rossi. Nel distillato è facile riconoscere la presenza dell'acido nitrico coi reattivi tanto sensibili che si conoscono per quest'acido. Specialmente se si spinge la distillazione fin quasi a secco, il distillato è molto colorato e contiene anche NO^2 e dell'acido nitroso. In questo caso trattando il liquido distillato con joduro di potassio e colla d'amido e poco acido solforico diluito si avrà colorazione azzurra.

Per ricercare l'acido nitrico nel distillato è sensibilissima principalmente la reazione seguente.

Ad una parte del liquido si aggiunge un eguale volume di acido solforico concentrato, poi si raffredda bene la mescolanza e si aggiunge una soluzione di solfato ferroso versata con cautela a poco a poco mediante pipetta, e facendo in modo che i due liquidi non si mescolino; allora si vedrà comparire un anello nero o una zona nera nel punto di contatto dei due liquidi.

Questa e le altre reazioni dell'acido nitrico sono ampiamente descritte nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 76.

Per la ricerca dell'acido nitrico si vegga anche più innanzi a pag. 521.

Si può riassumere ciò che riguarda questo gruppo di veleni nel Quadro seguente:

Si distilla il liquido *acidulato con acido tartarico*.

I. - *a*) Vapore e liquido distillato: *incoloro e neutro:*
  1) *alcol, etere, acetone, etere di petrolio;*
  2) *cloroformio* o altri derivati clorurati o bromurati organici.
  b) Vapori colorati e liquido acido:
  acido nitrico.

II. Liquido distillato neutro e con odore speciale:
  1) *acido solfidrico;*
  2) *solfuro di carbonio;*
  3) *essenze, anilina, nitrobenzina;*
  4) si dibatte il distillato con etere e si evapora questo:
    a) residuo caustico con odore speciale: *fenolo, creosoto;*
    b) residuo solido:
    incoloro: *idrato di cloralio;*
    giallo: *jodoformio;*
  5) il distillato è incoloro e rende azzurra la carta con tintura di guaiaco e solfato di rame: **acido cianidrico.**

III. Liquido incoloro ma acido:
  a) *acido cloridrico.* Il distillato precipita col nitrato di argento;
  b) acidi: *formico* e *acetico.*

IV. Il distillato decolora il tornasole:
  cloro, ipocloriti.

V. Liquido colorato:
  jodo, bromo, essenze.

VI. Il vapore è *fosforescente* (odore agliaceo):
  fosforo.

IV.

RICERCA DEGLI ALCALOIDI
e in generale delle sostanze organiche non volatili in soluzione acida.

Sono moltissime le sostanze organiche venefiche o anche non molto venefiche, ma interessanti la tossicologia, che in soluzione acida non sono volatili col vapore d'acqua o che non sono volatili, senza scomporsi, anche quando sono allo stato libero. Fra queste sostanze vanno ricordati gli alcaloidi (stricnina, nicotina, conina, aconitina), alcuni glucosidi (digitalina, strofantina, ciclamina, saponina) e varie sostanze a funzione acida (acido salicilico, acido meconico, acido picrico) o anidridi (quali la picrotossina, la cantaridina).

Molti alcaloidi sono buonissimi medicamenti a piccolissima dose, ma diventano poi terribili veleni a dose un poco più elevata. Fra gli alcaloidi molto velenosi ricordiamo: la stricnina, la morfina, la nicotina, la cicutina, l'aconitina, la veratrina, la codeina, la narceina, la curarina, la pilocarpina.

Gli alcaloidi agiscono sull'organismo tanto se introdotti allo stato libero quanto se allo stato di sale; in questo caso però essendo essi più facilmente solubili l'assorbimento si fa, in generale, più presto.

Certi alcaloidi, anche in piccolissima dose, producono degli effetti caratteristici che, bene osservati, servono a stabilire se e come vi fu avvelenamento. Ad es. la stricnina, anche in piccolissima quantità, produce delle contrazioni tetaniche; l'atropina ed altri producono la dilatazione della pupilla, hanno cioè *azione midriatica;* la *curarina* agisce sui nervi motori che paralizza, mentre rimangono intatti i nervi di senso: azione tetanica spiegano anche la nicotina, la cicutina ed altri alcaloidi, ma hanno inoltre azione narcotica ed irritante assai pronunciata, al punto che si classificano da alcuni fra i veleni *narcotico-acri*. La maggior parte degli alcaloidi esercita sull'economia animale azione stupefaciente (morfina, ecc.); deprimono l'azione dei centri nervosi. Alcuni alcaloidi sono buoni anestetici locali; ad es. la *cocaina*, l'*eritrofleina*. La maggior parte degli alcaloidi non ha azione locale sopra i tessuti; la *nicotina* però agisce energicamente anche in questo senso.

Questi caratteri servono anche al chimico per riconoscere con maggior sicurezza l'alcaloide estratto in caso di perizia chimico-legale. Se, ad es., in una perizia per sospetto avvelenamento, il chimico ha estratto una sostanza cristallina di funzione alcaloidea e che dà tutte le reazioni caratteristiche della stricnina, è molto utile fare, come suol dirsi, la *prova fisiologica;* cioè si prende un poco della sostanza estratta, si scioglie e si inietta sotto la pelle di una rana, e si osserva se produconsi gli effetti fisiologici della stricnina, cioè contrazioni tetaniche, ecc.

Coi mezzi dei quali dispongono oggi i chimici, si può riconoscere anche una piccolissima quantità di alcaloide venefico mescolato anche con molte sostanze animali (stomaco, intestini, ecc.).

I metodi di ricerca tossicologica degli alcaloidi sono fondati essenzialmente sul diverso modo di comportarsi degli alcaloidi liberi e dei loro sali coi vari solventi. In generale si può dire:

1° Che gli alcaloidi liberi sono poco solubili nell'acqua, eccetto la colchicina, la curarina e pochi altri; invece si sciolgono nell'alcool concentrato, nel cloroformio, nel benzene, nell'alcool amilico ed anche nell'etere (eccetto alcuni);

2° Che i sali neutri o acidi degli alcaloidi sono insolubili nel benzene, cloroformio, alcol amilico ed etere, mentre si sciolgono nell'acqua e nell'alcol. Riguardo la solubilità od insolubilità dobbiamo osservare che, specialmente in caso di ricerche chimico-legali, la quantità di alcaloide da estrarre è quasi sempre assai piccola, e che quindi un alcaloide, anche poco solubile in un dato solvente, può sciogliersi quando si tratti con un notevole volume del solvente.

Qui devesi tenere in considerazione quanto fu detto sulle generalità degli alcaloidi.

Si noti, ad esempio, che alcuni alcaloidi sono solubili nella potassa, mentre sono insolubili nell'ammoniaca e quindi trattando la loro soluzione nella potassa con cloruro di ammonio, l'alcaloide (ad es. *morfina*) precipita.

Prima del 1851 non si conosceva un metodo sicuro per riconoscere anche delle piccole quantità di alcaloidi o di altri veleni organici, mescolati a grande quantità di materie animali. Il caso più celebre di avvelenamento per alcaloide è quello noto sotto il nome di *processo del conte di Bocarmé*. Il conte di Bocarmé, nel Belgio, a scopo di lucro e d'accordo colla moglie uccise il fratello (Fougnies) di questa, con una forte dose di nicotina che il Bocarmé stesso preparò. Incaricato dal tribunale della perizia chimico-legale fu lo Stas, celebre chimico belga, il quale in questa occasione diede le norme generali per la ricerca degli alcaloidi in caso di veneficio. Il *metodo di Stas* (1) fu felicemente

(1) **Stas Jean-Servais nacque nel 1813 in Löwen e morì in Bruxelles il 13 dicembre 1891. A questo illustre chimico si debbono molte ricerche importanti. Incominciò la sua carriera scientifica nel 1835 con un bel lavoro sulla *florizina*, che completò ed estese nel 1838-39 nel laboratorio di Dumas, del quale fu collaboratore in alcune importanti ricerche: sull'azione della potassa sugli alcoli (2ª Memoria su tipi chimici) e sul peso atomico del carbonio. In seguito (1846) pubblicò una Memoria importante sull'acetale, poi nuove ricerche sul peso atomico del carbonio. Queste ricerche analitiche lo condussero a studiare uno dei più importanti problemi di filosofia naturale, cioè allo studio della legge di Prout, che riguarda il concetto dell'unità della materia. Pubblicò su questo argomento due grandi Memorie: 1) *Ricerche sui rapporti reciproci dei pesi atomici* (1860); 2) *Nuove ricerche sulle leggi delle proporzioni chimiche*, sui *pesi atomici e loro mutui rapporti* (1865), che rimarranno come modello in questo genere di studi. Le sue opere complete furono pubblicate nel 1894 in tre grossi volumi, di cui il secondo comprende le sue ricerche inedite sui pesi atomici e ricerche chimiche e studi spettroscopici su diversi corpi semplici, in cui sono delle interessanti osservazioni sulla natura della luce solare;**

modificato da Otto (1) ed ora si conosce in Tossicologia col nome di *Stas-Otto*. Questo classico metodo è basato sui fatti seguenti:

1) Gli alcaloidi formano coll'acido tartarico dei sali che sono solubili nell'acqua e nell'alcol.

2) I sali neutri e acidi degli alcaloidi sono insolubili nell'etere e quindi dibattendo con etere una soluzione acquosa di un sale alcaloideo non si estrae nemmeno traccie di sale dell'alcaloide, nè dell'alcaloide libero; eccetto il caso di alcaloidi molto deboli che formano sali instabili, dissociabili dall'acqua, quali la caffeina, la colchicina, la veratrina, l'antipirina, ecc.; e quindi questi possono essere estratti in tutto o in parte dalla soluzione acquosa acidulata.

3) Se mediante una soluzione di carbonato o di bicarbonato sodico, di ammoniaca o di soda o potassa caustica si mette in libertà l'alcaloide, questo viene estratto dall'etere ad eccezione di alcuni che saranno indicati. Gli alcaloidi non estraibili dall'etere si estraggono con un altro solvente.

Il solvente principale che si impiega con questo metodo è l'etere; solo in ultimo come vedremo si impiega anche il cloroformio o l'alcol amilico.

Una delle avvertenze principali da aversi è il modo di render acido il liquido o la sostanza in cui si deve ricercare l'alcaloide. Si deve riflettere che molti alcaloidi deboli, ma molto velenosi, come la solanina, la aconitina, l'atropina, ecc. possono, per evaporazione della loro soluzione acidulata, essere decomposti. Bisogna assolutamente adoperare un acido non molto energico e in quantità appena sufficiente per rendere il liquido nettamente acido; poi evaporare il liquido alla temperatura più bassa possibile e meglio diminuendo la pressione nell'interno dell'apparecchio mediante una pompa.

È necessario l'uso di un acido debole anche per il fatto che gli acidi energici specialmente minerali (acido solforico, acido cloridrico) possono durante l'evaporazione dei liquidi alterare le materie animali e dar origine a sostanze basiche, ptomaine, le quali, se non sempre confondersi coi veri alcaloidi, possono rendere più difficile la purificazione dell'alcaloide.

L'acido solforico è il meno conveniente; Stas adoprò l'acido ossalico e Otto preferibilmente l'acido tartarico.

Il *metodo generale di Dragendorff* (2) per la ricerca degli alcaloidi è basato essenzialmente sull'uso di vari solventi per l'estrazione dei vari alcaloidi. Egli impiega l'acido solforico per acidulare il liquido e ciò non è da raccomandarsi (3).

Si noti che spesso le materie da esaminare sono

---

nel 1850, in occasione della perizia chimico-legale pel processo del conte di Bocarmé, ideò il suo metodo per la ricerca degli alcaloidi, che felicemente modificato da J. R. Otto, serve tuttora sotto il nome di Metodo Stas-Otto (*Ann. der Chemie und Pharm.*, t. 100, pag. 44). La sua classica Memoria sulla ricerca degli alcaloidi: *Recherches médico-légales sur la nicotine, suivie de quelque considération sur la manière générale de déceler les alcalis organiques dans le cas d'empoisonnement*, trovasi nel *Bulletin de l'Académie Royale de Médecine de Belgique*, 1851-52, t. XI, p. 202, e nelle sue *Œuvres complètes*, t. II, pagg. 175-304.

In questa Memoria si racconta coi più minuti particolari il grave fatto dell'avvelenamento di Fougnies, perpetrato dal cognato conte di Bocarmé, insieme alla moglie, sorella del Fougnies stesso. A questo proposito ricorderemo che il tossicologo Orfila tentò di appropriarsi la scoperta dello Stas e ne fu rimproverato da questi con severe e giuste parole.

Altri suoi lavori che interessano la tossicologia e la fisiologia sono: una nota sui liquidi dell'amnios e dell'allantoide ed una Memoria sull'assorbimento per la pelle dell'arseniato di sodio, del joduro di potassio e del jodo. Devonsi inoltre allo Stas delle ricerche sull'analisi dell'aria, sull'azione dell'idrogeno su materie clorurate e sulla temperatura interna della terra.

Stas era di principî liberali, di onestà a tutta prova, e di carattere elevato.

(1) Federico Giulio Otto, nato nel 1809 in Grossenhayn in Sassonia e morto nel 1870 in Braunschweig. Studiò Farmacia a Jena, poi fu professore di Chimica tecnica e farmaceutica nel Collegium Carolinum in Braunschweig. Si conoscono di lui varie ricerche sui sali di cesio, sull'acido fosforico, sulla sinapina, sul selenio, sulla stricnina, di cui indicò (1846) la bella reazione col bicromato potassico e l'acido solforico, ecc. Scrisse alcune opere di Chimica tecnologica. Pubblicò la 1ª edizione della sua celebre *Anleitung der Gifte* (*Guida alla ricerca dei veleni*) nel 1856 e nel 1883 la 6ª edizione, pubblicata da suo figlio Roberto Otto, fu dedicata alla memoria di Francesco Selmi. Ora è pubblicata la 7ª edizione. Questa opera fu tradotta in più lingue. Pubblicò inoltre, in collaborazione con altri chimici, un grande Trattato di Chimica che va sotto il nome di *Graham-Otto's Lerhbuch der Chemie*.

(2) G. Dragendorff, nato in Rostock nel 1836 ove morì nel 1898. Prima farmacista, poi per trent'anni professore di Farmacia nella Università di Dorpat. Debbonsi al Dragendorff varie ricerche su molti alcaloidi, quali la stricnina, la delfinina, ecc. La soluzione del *joduro di bismuto* nel *joduro di potassio* è un reattivo generale degli alcaloidi conosciuto col nome di *reattivo di Dragendorff*. La sua opera principale: *Gerichtlich-Chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmitteln*, ecc. fu pubblicata nel 1868 ed ebbe quattro edizioni e fu tradotta in francese col titolo: *Manuel de Toxicologie*. Nel 1882 pubblicò: *Qualit. u. quant. Analyse v. Pflanzen u. Pflanzentheilen*, che fu tradotto in francese e inglese. Scrisse anche un opuscolo sulla determinazione dei principî chimici nelle droghe (1874).

(3) Sui gravi inconvenienti che si può avere ad

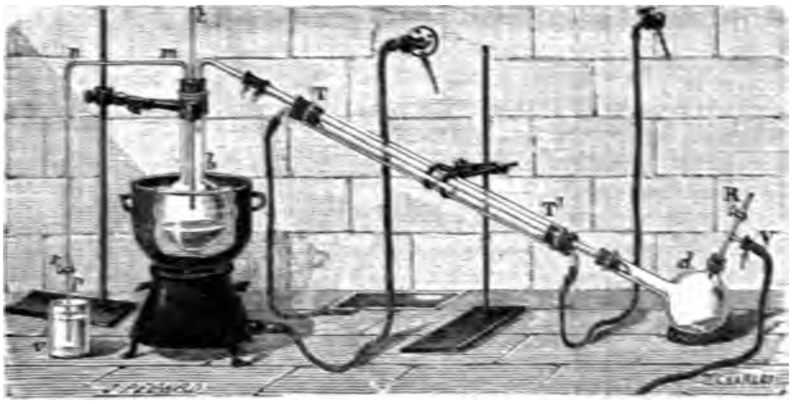


Fig. 283. — Apparecchio per distillare a pressione ridotta.

già acide per se stesse in causa degli acidi organici che si formano durante la putrefazione.

Si osservi infine che dalla soluzione acquosa acida mediante l'etere si possono estrarre molte sostanze che non sono alcaloidi veri e che possono essere state introdotte nell'organismo o a scopo di veneficio oppure come medicamento. Tali sono la *digitalina* o *digitossina*, la picrotossina, la cantaridina, l'antipirina, la fenacetina, l'acetanilide, l'acido picrico, l'acido salicilico, ecc. Alcune di queste sostanze sono glucosidi come alcuni dei costituenti la digitale, altri sono anidridi acide o lattoni come la picrotossina, la cantaridina.

Si tagliuzzano le materie animali da esaminarsi (fegato, milza, intestina, ecc.) e si mescolano con due volte il loro peso di alcol concentrato, privo affatto di alcol amilico e vi si aggiunge una piccolissima quantità di acido tartarico, sino a che tutto il liquido abbia reazione acida. Si scalda il tutto a bagno maria verso 40°-50° per alcune ore; si spreme la massa a caldo e si filtra il liquido quando è raffreddato. Sulla materia trattata con alcol si rinnova il trattamento con alcol concentrato, si filtra e si lava bene il residuo solido. Tutto l'alcol filtrato si mette in una larga cassula e poi si evapora lentamente a bagno maria, badando che la temperatura non s'innalzi oltre 50°. Meglio distillarlo entro larga storta, a bagno maria ed a pressione ridotta mediante una pompa ad acqua. Secondo alcuni si può distillare l'alcol lentamente in una corrente d'aria, ma ciò non è utile.

La figura 283 rappresenta l'apparecchio che può servire in questo caso. Essendo il matraccio *b* non tanto grande si può introdurre il liquido alcolico a poco per volta aprendo di tanto in tanto il robinetto *p*.

Quando il liquido contenuto nella storta o nel matraccio è ridotto a piccolo volume si lascia raffreddare e si filtra: così si toglie la maggior parte dei grassi e delle materie resinose che si producono sempre durante l'evaporazione di liquidi tanto complessi. Il liquido filtrato, si riduce, sempre a bagno maria, o meglio nel vuoto, sino a consistenza sciropposa o di estratto aggiungendovi prima del vetro triturato o della grossa sabbia silicea (prima ben lavata con acido cloridrico bollente e poi calcinata), affinchè il residuo non rimanga in massa compatta e viscosa. Poi si esaurisce questo residuo con alcol assoluto che scioglie i sali degli alcaloidi, la digitalina, la cantaridina, la picrotossina, ecc. La soluzione alcolica filtrata si evapora prima a bagno maria poi nel vuoto sull'acido solforico ed il residuo acido che si ottiene si riprende con poca acqua e si filtra. Se la soluzione è troppo acida (il che non deve essere se si è ben operato) si aggiunge un poco di carbonato sodico per rendere il liquido poco acido. Allora si mette in un cilindro alto e stretto, si aggiunge circa un egual volume di etere e si dibatte facendo in modo che il liquido non si emulsioni. L'etere scioglierà la colchicina, la digitalina, la picrotossina, la cantaridina, l'atropina (solo in traccie), la veratrina (solo in parte), l'acido salicilico, l'acido picrico, ecc. Decantato l'etere si rinnova per una o due volte o anche tre il trattamento con nuovo etere.

L'etere oltre a togliere le sostanze sopra indicate estrae anche le materie grasse e delle materie coloranti che possono essere passate in piccola quantità nella soluzione acida. Riunite le diverse porzioni di etere si debbono filtrare per carta asciutta, poi si distilla a bagno maria e il liquido concentrato si evapora a bassa temperatura o si lascia evaporare spontaneamente. Si avrà un residuo che chiameremo A.

Esaurita la soluzione acida con etere si tratta con bicarbonato di sodio, agitando, sino a che il

usare l'acido solforico si vegga: I. Guareschi, *Introduzione allo studio degli alcaloidi*, 1892, pagina 411 e trad. tedesca di Kunz-Krause, 1896, pag. 560.

liquido abbia reazione manifestamente alcalina e si aggiunge anche un poco di carbonato neutro di sodio; poi si dibatte ripetutamente con egual volume di etere, il quale asporterà la maggior parte degli alcaloidi. Si ripeterà due o tre volte almeno l'estrazione coll'etere. Qui è bene far notare però che vi sono delle basi molto energiche, le quali non sono messe in libertà dai loro sali, nemmeno dal carbonato neutro di sodio; tale ad esempio è la *pseudotropina*.

Si ripete varie volte il trattamento con etere per portar via tutto quanto può sciogliere. Queste soluzioni eteree riunite debbono essere disseccate con qualche pezzettino di cloruro di calcio fuso, poi o lasciate svaporare in larga cassula o meglio distillate prima a bassa temperatura per raccogliere la maggior parte dell'etere, non trascurando nemmeno l'etere distillato col quale può essere passato un poco di qualche alcaloide insolubile. Il residuo o estratto lasciato dall'etere chiameremo B.

Rimangono non estratti dall'etere la morfina, l'apomorfina, la narceina, e la curarina.

Il liquido acquoso alcalino per carbonato di sodio si acidula a poco a poco con acido cloridrico diluito, poi il liquido acido si alcalinizza con ammoniaca e si dibatte di nuovo con *etere* e successivamente con cloroformio o con alcol amilico.

L'etere avrà sciolto solamente l'apomorfina (residuo C) ed il cloroformio o l'alcol amilico, la morfina e parte della narceina (residuo D).

Il liquido alcalino per ammoniaca ed esaurito con etere e con alcol amilico non può più contenere che una parte della narceina e la curarina (liquido residuo E).

In questo modo si sono divise le sostanze venefiche organiche in 5 gruppi che riassumiamo nel Quadro seguente:

I.-A) Estratto dalla soluzione acida coll'*etere:*

Digitalina;	Antipirina;
Picrotossina;	Acetanilide;
Colchicina;	Fenacetina (traccie);
Cantaridina;	Acido picrico;
Veratrina (in parte);	» salicilico;
Atropina (traccie);	» meconico;
Caffeina;	Meconina.

Anche il *cianuro di mercurio* è estratto dall'etere.

II.-B) Estratto coll'etere dal *liquido alcalino:*

Alcaloidi volatili:

Nicotina;	Lupinidina;
Conina;	Arecolina;
Sparteina;	Lobellina.
Anilina;	

Alcaloidi non volatili:

Aconitina;	Antipirina;
Stricnina;	Fisostigmina;
Brucina;	Emetina;
Veratrina;	Chinina;
Codeina;	Cocaina;
Tebaina;	Caffeina;
Narcotina;	Delfinina;
Atropina;	ecc.

Traccie di: colchicina, digitalina e prodotti di scomposizione della apomorfina.

III. Esame degli estratti etereo e cloroformico (od amilico) dal liquido ammoniacale:

C) Estratto coll'etere:
Apomorfina;
Morfina (traccie).

D) Estratto cloroformico (od amilico):
Morfina (insieme ad antipirina e caffeina);
Narceina (in gran parte).

IV.-E) Liquido acquoso, alcalino, residuo:
Curarina;
Narceina (rimasta in piccola quantità).

Le estrazioni con etere si possono fare praticamente, dibattendo il liquido acquoso con etere entro un cilindro di vetro alto e stretto, poi lasciar riposare la miscela in modo che l'etere che portasi alla superficie sia limpido e allora può decantarsi con un piccolo sifone. Oppure può adoperarsi un imbuto a chiavetta (fig. 284), col quale si separa il liquido acquoso sottostante, che si raccoglie in un altro imbuto simile per dibatterlo di nuovo con altro etere. E così alternativamente si ripetono i trattamenti. Bisogna osservare che l'etere che si deve separare o decantare sia ben limpido e che non trascini nemmeno traccia del liquido acquoso acido o alcalino. Si deve prima di distillarlo filtrare attraverso un piccolo filtrino asciutto.

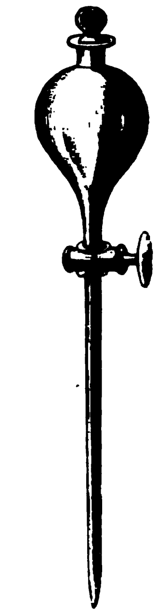


Fig. 284. Imbuto a chiavetta.

I. - A) Estratto etereo dalla soluzione acida coll'etere. — Dibattuta la soluzione acquosa acida con un eguale volume di etere, si devono ripetere i trattamenti da 3 a 4 volte. L'etere si raccoglie in un altro cilindro o piccolo matraccio, si lascia in riposo alcune ore, affinchè si separino le ultime gocciole d'acqua, poi si filtra per filtro asciutto entro matraccio; si distilla a bassa temperatura sino a piccolo volume, si travasa in un cristallizzatore e si evapora in bagno maria non bollente, o anche a temperatura ordinaria.

Ottenuto dall'etere un residuo, che generalmente è colorato, questo deve essere attentamente esaminato

per vedere se è amorfo o cristallizzato, se è insipido o se ha sapore amaro, ecc. Un sapore molto amaro può far pensare a picrotossina o colchicina; il sapore amaro e la colorazione gialla faranno pensare all'acido picrico.

La *digitalina* rimane amorfa, resinosa, con sapore amaro.

La *colchicina* rimane in massa giallognola, amara, senza aspetto cristallino, amorfa, solubile in acqua con color giallo.

L'*acido picrico* invece ha sapore amaro, colore giallo ed ha aspetto cristallino.

La *picrotossina* può rimanere in forma di sciroppo denso, con forte sapore amaro e aspetto cristallino.

L'*acetanilide*, la *fenacetina*, la *caffeina* rimangono con aspetto cristallino in aghi o lamine. Così pure l'*acido salicilico*. L'*antipirina* può rimanere sciropposa, talora cristallina.

Qui occorre tutta l'abilità del chimico per non incorrere nel pericolo di non riconoscere la presenza di sostanza venefica. Si devono innanzi tutto fare i saggi principali delle più importanti sostanze venefiche e incominciare colla ricerca della digitalina, picrotossina, colchicina, veratrina, operando su piccola quantità del residuo ottenuto; e fare innanzi tutto le reazioni più caratteristiche e sensibili.

La *digitalina* detta *tedesca* si scioglie nell'acido solforico concentrato con colore rossastro bruno che che passa al rosso ciliegia.

Trattando la soluzione solforica della digitalina con una piccolissima quantità di acqua di bromo dà un liquido di colore violetto rosso che ricorda il colore dei fiori di digitale.

La soluzione acquosa di digitalina per riscaldamento con fosfomolibdato di ammonio si colora in verde.

Il tannino non precipita le soluzioni diluite di digitalina (differenza dalla picrotossina).

Sulle proprietà e composizione dei varî componenti la digitale rimandiamo al *Commentario*, vol. I, parte 2ª, pagg. 532-533.

La *colchicina* trattata con alcune goccie di acido nitrico concentrato si colora in violetto che passa al bruno rosso e poi al giallo; sovrasaturando il liquido con soda o potassa si colora in ranciato.

L'*acido picrico* si conosce facilmente alla colorazione gialla della soluzione acquosa: anche le soluzioni eteree ed alcoliche sono gialle.

Se si scalda un poco della soluzione acquosa con soluzione di glucosio e carbonato sodico si ha colorazione ranciata o rossa.

Scaldando la soluzione con poche goccie di soluzione di cianuro potassico si colora in rosso.

Se nella soluzione alcolica calda di acido picrico si immergono alcune fibre di lana, di seta e di cotone e dopo 24 ore si tolgono e si lavano bene, si vedranno colorate in giallo le fibre di lana e di seta, ma non quelle di cotone.

Per altri caratteri dell'acido picrico si vegga *Commentario*, vol. II, parte 1ª, pag. 137.

La presenza dell'*acido salicilico* si riconoscerà facilmente perchè il residuo lasciato dall'etere avrà reazione acida, sarà cristallino e se il residuo è puro fonderà a circa 156°. Sarà solubile facilmente nell'acqua calda e poco nell'acqua fredda.

Per riconoscere il fenolo e l'acido salicilico quando siano mescolati si potrà procedere nel modo seguente: si tratta il liquido o la sostanza con soluzione di carbonato sodico che trasforma l'acido salicilico in salicilato, mentre lascia libero il fenolo; il liquido si dibatte allora con etere che esporta solamente il fenolo ed evaporato l'etere sarà facile riconoscere il *fenolo* nel residuo. Il liquido alcalino riacidulato con acido solforico diluito e di nuovo trattato con etere, questo estrarrà l'*acido salicilico*.

II. - B) Estratto coll'etere dal liquido alcalinizzato. — Distillato prima l'etere B e poi evaporato, potrà aversi un residuo liquido o solido, amorfo o cristallizzato, quasi incoloro alle volte, oppure più o meno colorato in giallo o bruno. L'odore darà qualche indizio riguardo gli alcaloidi di odore viroso, quali la nicotina, la cicutina, ecc. Una traccia del residuo si scioglierà in poca acqua lievemente acidulata con acido cloridrico ed il liquido filtrato si saggierà coi principali reattivi generali degli alcaloidi. Si avranno, come succede sempre, anche per la presenza di ptomaine e di materie coloranti o resinose, le reazioni degli alcaloidi. Prima però di procedere all'esame completo di questo residuo sarà bene depurarlo, sciogliendolo in acqua acidulata con acido cloridrico, filtrando il liquido acido ed esaurendolo con etere di petrolio per tentare di togliere quanto è possibile le materie coloranti. Poi di nuovo si alcalinizza con carbonato o bicarbonato sodico e si procede all'estrazione coll'etere, ripetendo varie volte l'estrazione. Distillato ed evaporato l'etere, dopo filtrazione per carta asciutta si avrà un residuo B, che bisogna esaminare attentamente. Se si giudica che non vi sia veleno volatile, si può in gran parte lasciare in un disseccatore sul cloruro di calcio per vedere se cristallizza o se rimane liquido. Una parte si può sciogliere in acqua acidulata con acido cloridrico, filtrare e vedere se dà le reazioni generali degli alcaloidi.

Per stabilire che una sostanza è un alcaloide, bisogna tener conto che quando il liquido è acidulato con acido tartarico od altro acido energico, l'etere o un altro solvente non porta via l'alcaloide, a meno che questo non sia un alcaloide debole, i cui sali facilmente si scompongono coll'acqua, quali ad esempio la caffeina, la colchicina, ecc.

Estratta la sostanza coi solventi appropriati dal

liquido alcalino, si deve neutralizzare colla minore quantità possibile di acido cloridrico diluito e sulla soluzione limpida far agire i così detti reattivi generali degli alcaloidi e specialmente vedere se precipita col cloruro di platino, col cloruro d'oro, col cloruro mercurico, col solfocianoplatinato di potassio, col tannino, coll'acido picrico, coll'acido fosfomolibdico, col joduro di potassio jodurato.

Si badi di non applicare mai questi e gli altri reattivi se non si sono escluse, mediante conveniente purificazione, le sostanze estranee che possono con questi reattivi reagire analogamente agli alcaloidi, quali sono gli albuminoidi e specialmente i peptoni.

Queste reazioni dovendo applicarsi, in casi di perizie chimico-legali, quasi sempre a delle piccolissime quantità di sostanza o di soluzione, bisogna eseguirle con gran cura, operando su goccie fatte cadere su vetro ben terso, posto su fondo nero o su fondo bianco secondo i casi.

I reattivi non devono essere nè troppo diluiti, nè troppo concentrati.

In quanto all'uso dei reattivi generali precipitanti e coloranti che servono a riconoscere gli alcaloidi, dobbiamo rimandare a quanto è già stato detto nel *Commentario*, vol. I, parte 1ª, pag. 205 e seguenti; come pure al libro di Guareschi, *Introduzione allo studio degli alcaloidi*.

I principali caratteri e reazioni da utilizzarsi per riconoscere un alcaloide nel residuo etereo sono le seguenti:

Per la *Nicotina:* $C^{10}H^{14}N^2$. — Liquido con odore di tabacco.

La nicotina è solubilissima nell'acqua, alcol, etere, alcol amilico, cloroformio ed etere di petrolio. La nicotina forma dei sali solubili in acqua ed alcol, alcuni dei quali sono deliquescenti.

1) La soluzione cloroformica di nicotina precipita con una soluzione eterea di acido ossalico e dà l'ossalato di nicotina solubile nell'alcol, a differenza dell'ossalato di ammonio, che vi è insolubile;

2) La soluzione acquosa di nicotina ha reazione alcalina e precipita la maggior parte dei sali metallici; gli idrati di zinco e di rame si sciolgono in un eccesso di soluzione di nicotina;

3) Le soluzioni acquose di nicotina o dei suoi sali dànno colla potassa e colla soda un precipitato oleoso, che si scioglie nei solventi sovraccennati. Evaporando il solvente in un vetro d'orologio si hanno delle gocciolette, che scaldate dànno vapori bianchi, con odore forte; se al liquido alcalino si aggiunge una soluzione eterea di acido cloridrico rimane del cloridrato di nicotina in forma di residuo giallastro amorfo, che poi diventa cristallino dopo lungo tempo;

4) Trattando una soluzione acquosa di nicotina con cloruro mercurico si ottiene un precipitato bianco, fioccoso, cristallino, che scompare coll'acido cloridrico;

5) Coll'acido cloroplatinico una soluzione non troppo diluita di un sale di nicotina dà un precipitato cristallino giallastro, che è poco solubile nell'acqua fredda, solubile nella bollente, dalla quale si separa in prismi monoclini.

Una soluzione alcolica di nicotina acidulata con acido cloridrico precipita immediatamente in giallo col cloruro platinico;

6) Aggiungendo un eccesso di cloruro d'oro alla soluzione di nicotina o dei suoi sali si ha un precipitato giallo rossastro, fioccoso, difficilmente solubile nell'acido cloridrico;

7) Col solfocianoplatinato di potassio (anche in soluzione a $^1/_{3000}$) i sali di nicotina dànno precipitato giallo cristallino (differenza dalla conina, Guareschi);

8) Col joduro di potassio jodurato dà prima un precipitato giallo e con eccesso di reattivo un precipitato bruno-kermes amorfo;

9) Col joduro di platino e di potassio sulla soluzione dell'alcaloide o in soluzione acetica si ha un precipitato nero (differenza dalla conina, Fr. Selmi);

10) La nicotina si unisce col bromo e col jodo, dando prodotti di addizione cristallini. Se ad una soluzione eterea (a circa 1 $^0/_0$) di nicotina si aggiunge un egual volume di una soluzione eterea di jodo si ha un precipitato oleoso, rosso bruno, che dopo qualche tempo cristallizza; nel liquido a poco a poco si formano dei lunghi aghi di color rosso-rubino, costituiti da $C^{10}H^{14}N^2.HJ.J^2$ (reazione di Roussin), che a luce riflessa sono di un bello azzurro intenso. Hüber ha avuto col bromo il composto: $C^{10}H^{14}N^2.HBr.Br^4$;

11) Le soluzioni acquose di nicotina dànno col tannino un precipitato bianco, abbondante, che si scioglie negli acidi cloridrico e solforico diluiti;

12) L'acido picrico, aggiunto in eccesso ad una soluzione acquosa di nicotina o di un sale neutro di questa, dà precipitato giallo solubile nell'acido cloridrico. Il picrato di nicotina è fusibile a 218°;

13) L'acqua di cloro produce nelle soluzioni di nicotina un precipitato bianco, solubile nell'acido cloridrico;

14) La nicotina si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato e nell'acido nitrico a 1,2 senza colorarsi; l'acido nitrico a 1,4 la scioglie a freddo, dando un liquido rosso;

15) Scaldando blandamente la nicotina con acido cloridrico a 1,12 (3-4 goccie per 1 goccia) si ha colore rosso brunastro chiaro, e se dopo raffreddamento si aggiunge una goccia di acido nitrico a 1,3 il liquido si colora in violetto, che passa dopo qualche tempo al ranciato (Palm);

16) La sensibilità di vari reattivi generali degli alcaloidi per la nicotina è la seguente: con l'acido

fosfomolibdico ($^1/_{40.000}$) e col joduro di bismuto e potassio ($^1/_{40.000}$); poi il joduro di mercurio e di potassio ($^1/_{15.000}$), il cloruro d'oro ($^1/_{10.000}$), il cloruro platinico ($^1/_{5000}$), il bicloruro di mercurio ($^1/_{1000}$), il joduro di potassio jodurato ($^1/_{1000}$), il tannino ($^1/_{500}$).

Conina: $C^{10}H^{17}N$. — Liquido di odore penetrante sgradevole, che ricorda quello degli escrementi di sorcio. È poco solubile nell'acqua fredda, 1 p. in circa 90 p. di acqua ed anche meno nell'acqua calda, per cui la sua soluzione satura a freddo intorbida e diventa lattiginosa a caldo. È solubile facilmente nell'alcol, etere e cloroformio.

Per le sue reazioni caratteristiche si vegga il *Commentario*, vol. I, parte 2ª, pag. 354.

Anilina. — V. pag. 499.

Arecolina. — V. il *Commentario*, vol. I, parte 1ª, pag. 408.

Aconitina. — V. il *Commentario*, vol. I, parte 1ª, pag. 153.

Stricnina. — Cristalli aghiformi: sapore amarissimo. La soluzione nell'acido solforico concentrato, trattata con un granellino di bicromato potassico, che vi si fa scorrere con un bastoncino di vetro, produce delle belle strie successivamente azzurro-violetto-rosse e poi il liquido diventa giallo (Reazione di J. Otto).

Si vegga inoltre l'articolo **Noce vomica** nel *Commentario*, vol. II, parte 2ª, pag. 24.

Iniettando in una rana una piccola quantità di soluzione stricninica si noteranno le caratteristiche contrazioni tetaniche.

Brucina: $C^{23}H^{26}N^2O^4$. — Cristallizza con $4H^2O$ in prismi fusibili a 278°. È un poco più solubile nell'acqua e nell'alcol che non la stricnina.

La brucina non dà la reazione coll'acido solforico e bicromato potassico data dalla stricnina.

Trattata con acido nitrico si colora in rosso vivo; questa soluzione rossa diventa poi gialla ed allora trattata con alcune goccie di cloruro stannoso o di solfuro di ammonio diventa violetta.

Se in caso di veneficio insieme a stricnina si trova anche la brucina, si può essere quasi certi che l'avvelenamento è stato prodotto da un preparato di noce vomica, in cui appunto la brucina accompagna sempre la stricnina.

Codeina. — V. *Commentario.* Si terrà conto specialmente che per riscaldamento con acido solforico concentrato e con arseniato potassico, oppure con traccia di cloruro ferrico si colora in azzurro intenso.

Nel reattivo di Froehde si scioglie con colore giallo-verde, che per riscaldamento passa all'azzurro.

La soluzione nell'acido solforico concentrato, scaldata con 1 a 2 goccie di sciroppo di zucchero, si colora in rosso-porpora.

Veratrina. — V. *Commentario*, vol. II, parte 2ª, pag. 568.

Si scioglie nell'acido solforico con colorazione gialla, che a caldo si colora in rosso cupo violaceo.

Riscaldata con acido cloridrico si colora in rosso.

Aconitina. — L'*aconitina* pura è in cristalli rombici o esagonali, fusibili a 193°-194°, quasi insolubili nell'acqua, solubili nell'alcol, etere, benzene e cloroformio.

Alla temperatura di 23°-24°:

1 p. in 730 p. di acqua;
1 p. in 24 p. di alcol a 90 %;
1 p. in 40 p. di etere a 0,728;
1 p. in p. 5,5 di benzene;
1 p. in 2800 p. di etere di petrolio.

L'aconitina *purissima non* si colora coll'acido solforico concentrato nè coll'acido nitrico; evaporata insieme ad acido fosforico medicinale non si colora, o solo in roseo.

Invece l'aconitina *impura* si colora coll'acido solforico prima in giallo bruno e poi in rosso violetto; evaporata con acido fosforico medicinale, a bagno maria o a fuoco diretto, si colora in violetto intenso.

Atropina. — V. *Commentario*, vol. I, parte 2ª, nell'articolo **Belladonna**, pagg. 53-54.

Le principali reazioni dell'atropina sono: quella di Vitali e la reazione fisiologica, cioè la dilatazione della pupilla.

Fisostigmina o *Eserina:* $C^{15}H^{21}N^3O^2$. — Vedi *Commentario*, vol. II, parte 1ª, pag. 107, nell'articolo **Fava del Calabar**. La reazione più importante dell'eserina è quella che, neutralizzata con acido solforico diluito, poi trattata con ammoniaca ed evaporata a b. m., dà un residuo azzurro, che si scioglie nell'alcol pure con colore azzurro.

Antipirina: $C^{11}H^{12}N^2O$. — V. *Commentario*, vol. I, parte 1ª, pag. 385. Le due migliori reazioni sono quelle coll'acido solforico diluito e il nitrito di potassio, con cui si ha colorazione verde o verde-azzurra, e l'altra col cloruro ferrico, che si colora in rosso vivo.

Cocaina: $C^{17}H^{21}NO^4$. — V. *Commentario*, vol. I, parte 2ª, pag. 427. Buona reazione è quella colla potassa e quella coll'acido solforico concentrato, con cui dà acido benzoico.

Chinina: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. — V. *Commentario*, vol. I, p. 2ª, pagg. 311-312. Si tenga conto specialmente della fluorescenza azzurra che avrà la soluzione nell'acido solforico diluito.

III. - C) Esame degli estratti etereo e cloroformico (o amilico) dal liquido ammoniacale. — Distillato l'etere rimarrà un residuo che potrà contenere l'*apomorfina* o *traccie di morfina*.

L'*apomorfina* si riconoscerà alle reazioni già descritte nel *Commentario*, vol. I, parte 1ª, pag. 400. Si terrà conto che nel caso della presenza di apomorfina, già la soluzione nell'acido solforico diluito sarà verde e che agitata con soda all'aria diventerà

rosso-porpora ed estraendo di nuovo coll'etere questo si colorirà in rosso o rosso-violetto.

Per l'apomorfina sono assai buone le reazioni seguenti:

1) La soluzione nell'acido solforico concentrato a freddo, trattata con una traccia di acido nitrico concentrato, si colora in rosso sangue (reazione di Husemann);

2) Si scioglie un poco della base nell'acido cloridrico o nell'acido solforico diluiti, si sovrasatura con bicarbonato sodico, poi si aggiungono 2-3 goccie di soluzione alcolica diluita di jodo; si avrà colorazione azzurra al verde smeraldo; agitando il liquido con etere, questo si colora in giallo;

3) La apomorfina si scioglie nel reattivo di Froehde con intenso color verde, che poi all'aria passa al violetto.

L'etere può avere sciolto anche la morfina; è vero che la morfina è poco solubile nell'etere, ma è tanta la quantità relativa dell'etere che s'impiega, che quasi sempre anche l'estratto etereo dà reazioni della morfina, se realmente esisteva nelle sostanze esaminate.

Però per estrarre con maggior sicurezza tutta la morfina, si esaurisce il liquido ammoniacale con cloroformio, estraendolo con questo solvente 3-4 volte. Se il cloroformio si emulsiona col liquido acquoso è bene scaldare a b. m. La soluzione cloroformica evaporata lascia un residuo che quasi sempre è colorato. È bene depurarlo, sciogliendolo in alcol amilico bollente e la soluzione dibattere con acqua calda contenente alcune goccie di acido solforico diluito. La soluzione acquosa acida toglie all'alcol amilico la morfina, mentre la maggior parte delle materie coloranti rimangono nell'alcol amilico. La soluzione solforica si alcalinizza con ammoniaca, poi si estrae col cloroformio caldo. Distillato ed evaporato, il cloroformio lascia la morfina abbastanza pura, che si può riconoscere ai caratteri e reazioni indicate nel *Commentario*, vol. II, parte 2ª, pag. 77.

Sono specialmente da raccomandarsi le reazioni di Husemann, di Pellagri, di Froehde e quella col cloruro ferrico.

Avvelenamento per oppio. — Nel caso si sia trovata la morfina può nascere il dubbio che l'avvelenamento abbia avuto luogo coll'oppio o un preparato d'oppio quale l'*estratto d'oppio*, la *tintura tebaica*, il *laudano del Sydenham*, le *polveri del Dower*, ecc. Allora può interessare di ricercare nella materia sospetta la presenza dell'*acido meconico* e della *meconina* che sono due componenti caratteristici dell'*oppio*.

Si ricerca l'*acido meconico* od *ossipirondicarbonico*: $C^4HO.(CO).(OH).(COOH)^2 + 3H^2O$ trattando la sostanza da esaminare con alcol e alcune goccie di acido cloridrico, filtrando ed evaporando il filtrato. Il residuo si riprende con poca acqua ed il filtrato si scalda con eccesso di ossido di magnesio nel qual caso si avrà una soluzione di meconato di magnesio. Il filtrato, acidulato con acido cloridrico e trattato con un poco di cloruro ferrico, si colorirà in rosso sangue e la colorazione non scomparirà coll'acido cloridrico (V. **Acido meconico**, *Commentario*, vol. II, parte 2ª, pag. 66).

La *meconina*: $C^6H^2\left<\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}CO\\CH^2\end{array}\right>O\\(OCH^3)^2\end{array}\right.$ è il lattone dell'*acido meconinico*: $C^6H^2\left<\begin{array}{l}COOH\\CH^2.OH\\(OCH^3)^2\end{array}\right.$, è difficilmente solubile nell'acqua, solubile nell'alcol, si scioglie negli alcali dando un meconinato.

Si ricerca la meconina agitando la sostanza da esaminare con alcol acidulato con acido solforico, filtrando, evaporando sino a consistenza di sciroppo e riprendendo il residuo con acqua. La soluzione acquosa si dibatte con benzene che estrae la meconina e questa rimane in forma di residuo cristallino evaporando il benzene. La meconina si scioglie in poco acido solforico concentrato colorandosi in verdastro che a poco a poco, anche dopo 2 giorni, passa al rosso.

IV. - E) Liquido acquoso alcalino, residuo. — Questo residuo non può contenere che traccia di narceina e la *curarina*.

Per estrarre la curarina si può evaporare il liquido ed esaurire il residuo con alcol assoluto: evaporato l'alcol, si può dal residuo estrarre la curarina coll'acqua; questa, evaporata di nuovo, lascia un residuo, che può essere esaurito di nuovo con alcol, dal quale poi si ha la curarina abbastanza pura secondo Dragendorff.

Le reazioni della curarina sono ancora incerte. Coll'acido solforico concentrato e il bicromato potassico si comporta quasi come la stricnina; ma la colorazione non è fugace.

Ha interesse la reazione fisiologica.

Riguardo la ricerca e caratterizzazione degli alcaloidi nel residuo ottenuto, non si conosce un metodo sistematico, veramente completo; ad ogni modo, nel caso pratico, dopo avute le reazioni generali che fanno sospettare o dimostrano la presenza d'un alcaloide, sarà bene, operando su piccolissime quantità di sostanza, applicare quei reattivi che valgono a riconoscere o ad escludere i principali alcaloidi velenosi. Così ad esempio si tratterà una traccia di sostanza entro cassulina di porcellana con una goccia o due di acido solforico purissimo, poi mediante bastoncino, vi si farà scorrere un granellino di bicromato di potassio. Se non si osservano strie azzurre o violette, si può esser certi dell'assenza di *stricnina* e di *curarina*. Un'altra porzioncina

di residuo entro cassulina di porcellana si tratterà con una goccia o due di acido solforico e una goccia d'acido cloridrico, poi si scalderà un po' di tempo in una stufa a 120°. Diluito il liquido con acqua, si aggiungerà soluzione di bicarbonato di sodio sino a reazione alcalina, poi una goccia o due di soluzione alcolica di jodo. La mancanza di colorazione verde o azzurro-verde dimostrerà l'assenza della *morfina*, *apomorfina* e *codeina*.

Un'altra traccia di sostanza posta in cassulina di porcellana si tratterà con una goccia di acido nitrico concentrato; la mancanza di colorazione rossa esclude la presenza della *morfina* e della *brucina*. Un altro po' di sostanza si tratterà col reattivo di Fröhde: se il liquido non si colora o diventa solamente giallo, restano escluse la *morfina*, la *codeina*, la *curarina*, la *papaverina*, la *brucina* e tutti gli altri alcaloidi che si colorano con questo reattivo. Un'altra porzione di residuo si tratta con qualche cm^3 di acido solforico molto diluito per vedere se notasi fluorescenza, e nel tempo stesso si fanno le reazioni della chinina con acqua di cloro e ammoniaca.

E così si deve tentare l'uso di altri reattivi per cercare gli altri alcaloidi.

Crediamo utile riprodurre a pagina seguente la Tabella che contiene le principali reazioni colorate coi quattro più importanti reattivi coloranti.

Per ciò che riguarda le *ptomaine* e la loro possibile confusione cogli alcaloidi venefici rimandiamo al nostro libro: *Introduzione allo studio degli alcaloidi*, pp. 404-456 e trad. tedesca del prof. Kunz-Krause, pp. 550-619, specialmente a pp. 599-604.

V.

RICERCA DEI VELENI METALLICI

Tra i metalli ne troviamo molti i cui composti sono più o meno venefici. I metalli allo stato libero non si possono in generale considerare come veleni perchè non essendo solubili non possono venire assorbiti; tali sono il mercurio, il piombo, il rame, lo zinco, l'argento, ecc. Ma molti di questi venendo in contatto dei tessuti e dei succhi digestivi possono venire intaccati, sciogliersi e produrre quindi gli effetti dannosi dei sali metallici. Così accade del piombo e meglio delle leghe di piombo, ecc. Alcuni metalli quali K, Na, ecc., hanno azione diretta sui tessuti perchè scomponendo l'acqua a temperatura ordinaria producono gli alcali caustici.

I metalli che allo stato di combinazione troviamo normalmente nell'organismo sono il potassio, sodio, ammonio, calcio e magnesio con piccole quantità di ferro e manganese; tutti questi sono a peso atomico piuttosto basso.

Si è voluto da alcuni trovare una relazione fra il peso atomico e l'azione fisiologica, ma in questo argomento, ancora non ben chiarito, noi non vogliamo entrare.

I metalli e loro composti che più interessano la tossicologia sono i seguenti:

Arsenico (1);	Argento;
Antimonio (1);	Zinco;
Mercurio;	Cadmio:
Piombo;	Bismuto;
Bario;	Stagno;
Rame;	Cromo (?).

La ricerca dei veleni metallici devesi eseguire su una porzione separata delle materie date da analizzare; però per non consumare inutilmente del materiale è bene fare la ricerca dei metalli sulla sostanza stessa che ha servito per la ricerca dei veleni volatili, essendochè non vi si è introdotto nulla che possa disturbare la ricerca dei metalli e nessun composto di questi può trovarsi nel liquido distillato. Però in via di precauzione si può cercare nel distillato, mediante l'acido solfidrico, l'arsenico che può esservi, se esisteva nella sostanza allo stato di cloruro d'arsenico.

I composti metallici hanno tendenza a formare delle combinazioni insolubili colle materie albuminoidi contenute nell'organismo e questi composti organo-minerali alle volte sono molto stabili al punto che cogli ordinari reattivi non vi si può svelare il metallo.

---

(1) Mettiamo fra i metalli anche l'arsenico e l'antimonio benchè più propriamente siano metalloidi. Fra i metalli i cui composti venefici sono oggi più diffusi ricordiamo il *mercurio*.

Sono molti oggi i composti mercuriali che si trovano in commercio oltre agli antichi medicamenti a base di mercurio, quali il calomelano, il sublimato, gli ossidi giallo e rosso, il bijoduro ed il protojoduro, ecc.; basti che ricordiamo i seguenti medicamenti nuovi a base di mercurio:

1° Cianuro di zinco e di mercurio (doppio cianuro di Lister): $HgCy^2.ZnCy^2$;

2° Formamide mercurica: $(H.CONH)^2Hg$;

3° Cloruro di mercurio e urea: $HgCl^2 + CO(NH^2)^2$;

4° Succinimide mercurica: $\left(C^2H^4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}N\right)^2Hg$;

5° Oleato di mercurio: $(C^{18}H^{33}O^2)^2Hg$;

6° Fenati di mercurio;

7° Timolmercurico: $C^{10}H^{13}O.HgOH$;

8° Benzoato di mercurio: $(C^6H^5.COO)^2Hg$;

9° Salicilato di mercurio: $C^6H^4{<}\begin{matrix}O\text{—}\\CO.O\end{matrix}{>}Hg$, ecc.;

10° Tannati di mercurio;

11° Peptonati di mercurio.

Principali reazioni colorate degli alcaloidi coi quattro più importanti reattivi coloranti.

ALCALOIDI	H^2SO^4 puro e concentrato	HNO^3 (D. 1,40)	Reattivo di Erdmann	Reattivo di Fröhde
Aconitina	giallo pallido	incolora	dapprima giallo pallido poi più giallo	prima giallo pallido poi giallo
Atropina	incolora	incolora	incolora	incolora
Berberina (colorata in giallo)	verde oliva sporco poi rapidamente gialla	rosso bruno	verde oliva poi gradatamente giallo bruno	verde sporco, poi bruno
Brucina	incolora	rosso sangue	rosso, poi giallo	rosso poi giallo
Caffeina	id.	incolora	incolora	incolora
Chinina e Cinconina	id.	id.	id.	id.
Cocaina	id.	id.	id.	id.
Codeina	violetto a caldo	giallo	giallo bruno verde	verde poi azzurro
Colchicina	giallo	violetto, poi bruno giallo	giallo	giallo
Conina	incolora	incolora	incolora	incolora poi giallo
Curarina	rosso	rosso porpora	violetto	violetto
Citisina	incolora	incolora	ranciato	incolora
Delfinina	bruno chiaro	giallastro	brunastro	rosso bruno
Emetina	bruno pallido	giallo	giallo	bruno pallido
Morfina	incolora	rosso giallastro	bruno rosso	violetto, poi verde e bruno giallo
Narceina	giallo, poi bruno giallo	giallo rapidamente impallidito	bruno, poi violetto ai bordi poi rosso sporco	giallo bruno
Narcotina	giallo pallido, poi giallo rosso	giallo, poi incolora	rosso; a caldo rosso ciliegia	bruno verde poi verde e giallo rossastro
Nicotina	incolora	incolora	incolora	incolora
Papaverina	violetto azzurro	giallo arancio	violetto azzurro verdastro	violetto azzurro, poi giallo
Solanina	giallo rossastro	incolora	giallo rossastro, poi rosso sporco, infine violetto	bruno, poi giallo
Stricnina	incolora	giallo	incolora	incolora
Tebaina	rosso sangue, poi rosso giallo	id.	rosso sangue, poi rosso giallo	rosso, poi giallo rossastro
Teobromina	incolora	incolora	incolora	incolora
Veratrina	rosso sangue	giallo	ranciato, poi rosso	giallo, poi rosso ciliegia

E ciò tanto più se si pensa che una piccola dose di veleno metallico quali l'arsenico ed il mercurio, in caso d'avvelenamento, vengono ad essere diffusi in tutto l'organismo e quindi mescolati e combinati con una gran massa di materia. Perciò una volta riusciva difficile od impossibile riconoscere e dimostrare la presenza della sostanza venefica in visceri di individui avvelenati per arsenico, mercurio, ecc.

A questo proposito basta ricordare che ancora nel 1835 col veleno arsenicale (una soluzione satura di acido arsenioso mista con brodo, latte o vino) preparato da Margherita Jaeger furono avvelenati vari animali, i quali morirono rapidamente, ma all'esame chimico e medico-legale non fu possibile riscontrare traccie di veleno.

Ancora nel 1836 Hombron e Soullié scrivevano che: le materie vomitate, i liquidi contenuti nello stomaco e canale digestivo e le soluzioni provenienti da decozioni acquose dello stomaco, dello siero, del sangue, ecc. di robusti cani avvelenati con gr. 2,20 di As^2O^3 sciolti in 64 gr. di acqua e introdotti nello stomaco, *non fornirono punto di arsenico all'analisi* (1).

Fu Rapp il primo, e questo nome va ricordato, che propose seriamente di distruggere la materia organica per poter riconoscere i veleni minerali.

Egli propose nel 1817 di fondere la materia animale con nitro, sciogliere il residuo nell'acqua, acidulare con acido nitrico e precipitare l'arseniato potassico coll'acido solfidrico.

Questo processo fu poi modificato dall'Orfila che impiegò una miscela di nitro e di potassa caustica.

Senza discutere tutti i vari processi impiegati successivamente per distruggere la sostanza organica e che brevemente ricordiamo nella Tabella seguente:

Distruzione delle materie organiche.

			Con:
I.	Metodo	Rapp (1817)	KNO^3
II.	»	Orfila-Devergie	$KNO^3 + KOH$
III.	»	Danger e Flandin	H^2SO^4
IV.	»	Wöhler e Siebold	$KNO^3 + K^2CO^3$
V.	»	Wöhler (2)	KOH e Cl
VI.	»	Schneider e Fife	$NaCl + H^2SO^4$(HCl nas.)
VII.	»	Malaguti e Sarzeau	Acqua regia
VIII.	»	Wackenroder, Gmelin, Orfila, Liebig	Ebollizione con HCl poi Cl
IX.	»	Schneider, Fife e Selmi	Gas $HCl + H^2SO^4$
X.	»	Duflos e Millon, Fresenius e Babo (3).	$HCl + KClO^3$
XI.	»	Schneider, Fihlol, Gautier, Chittenden e Donaldson (4)	$HNO^3 + H^2SO^4$
XII.	»	Verryken	In corrente d'ossigeno
XIII.	»	Gas cloro e clorato potassico,	

noi ci limitiamo a descrivere il seguente metodo di Fresenius (5) e Babo (6), lievemente modificato, che dà ottimi risultati.

Il metodo Fresenius-Babo consiste nel distruggere la materia organica per mezzo del cloro nascente e composti ossigenati del cloro prodotti per l'azione dell'acido cloridrico sul clorato potassico. Nel 1838 già Duflos e Millon fecero cenno di un processo molto somigliante.

Il residuo della distillazione delle sostanze vola-

(1) In Orfila, *Traité de Toxicologie*, I, p. 396, 4ª ed.

(2) Wöhler e Siebold, *Das forensich-chem. Verfahren b. Arsenikvergif.*, Berlin 1847 e Wöhler, *Bemerkk. zu gericht.-chem. Verfahr. b. arsenikv.* in *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1847, t. 69.

(3) Duflos faceva bollire con HCl e aggiungeva clorato potassico (1838).

(4) *Amer. Chem. Journ.*, II e *Mon. Scient.*, 1881, pag. 228.

(5) La Memoria di Fresenius e Babo *su un metodo certo per riconoscere in ogni occasione e dosare l'arsenico in casi di avvelenamento*, si trova in *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, t. 49, pag. 287. Per il cenno biografico di Fresenius vedi **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 4.

Nella Memoria di Fresenius e Babo sono accennati i vari metodi usati dai vari chimici prima della pubblicazione della loro memoria.

(6) Babo Cl. En. Lambert, professore di Chimica nell'Università di Freiburg. Oltre queste ricerche con Fresenius debbonsi al Babo degli studi importanti sulla tensione del vapore d'acqua delle soluzioni saline (1847), sull'acido piperinico, sull'ozono, sull'ammonialdeide, sul furfurolo, sulla cinconina, sull'assorbimento dell'acqua pei terreni, ecc. Debbonsi al Babo vari apparecchi di laboratorio.

tili, o una parte delle materie date da esaminare, si mettono in un ampio matraccio scaldato a bagno maria (fig. 285). Fresenius adopera una cassula. Se le sostanze non sono già in poltiglia bisogna ridurle tagliuzzandole il più minutamente possibile. Se poi le materie erano conservate nell'alcol bisogna per evaporazione scacciare prima l'alcol. Alla poltiglia si aggiunge una quantità di acido cloridrico concentrato corrispondente alla quantità di

Fig. 285. — Apparecchio per far agire il clorato potassico e l'acido cloridrico nella sostanza organica.

sostanza supposta secca. Se la sostanza era già secca bisogna farne poltiglia con acqua. La miscela acida è bene, secondo noi, lasciarla a sè 24 ore, nel qual caso la materia organica resta meglio disgregata dall'acido cloridrico. Dopo di ciò si scalda il bagno maria e si aggiungono in una sola volta 4 a 5 gr. di clorato potassico in polvere e purissimo, agitando. Poi di 5 in 5 minuti si aggiungono 0,5-1 gr. di clorato. L'operazione è terminata quando dopo l'ultima aggiunta di clorato il liquido giallo scaldato per 10 minuti non diventa più scuro. Se verso la fine dell'operazione occorre aggiungere dell'acido cloridrico bisogna evitare di metterne un eccesso.

Durante la reazione si sviluppa odore di cloro e di biossido di cloro ed è bene operare sotto una cappa aspirante. Nell'azione del cloro sulla sostanza organica questa in parte rimane distrutta o trasformata in derivati clorurati e molta parte rimane trasformata in massa biancastra amorfa insolubile. Se durante l'operazione la massa si fa troppo densa bisogna o aggiungere un poco d'acqua o dell'acido cloridrico diluito, in modo da avere sempre una poltiglia mobile.

Se si teme che in causa dell'acido cloridrico troppo concentrato un poco di arsenico possa sfuggire

Fig. 286. — Apparecchio per far agire il clorato potassico e l'acido cloridrico sulla sostanza organica.

allo stato di cloruro di arsenico sarà prudenza munire il matraccio di un refrigerante verticale come è indicato nella figura 286. L'arsenico si trova nel liquido sotto forma di acido arsenico e Fresenius ha dimostrato che questo lascia sfuggire solo una traccia di cloruro quando si fa bollire con acido cloridrico concentrato.

La materia grassa e i tendini si distruggono difficilmente; ma le materie amidacee, gli albuminoidi, ecc. restano bene distrutti.

Terminata l'operazione si diluisce con un poco di acqua, si lascia depositare, poi si filtra lavando bene più volte e con poca acqua il residuo che rimane sul filtro.

Si ha così un liquido filtrato in cui potranno essere contenuti l'arsenico sotto forma di acido arsenico, l'antimonio, lo stagno, il mercurio, il rame, il piombo, il bismuto, il bario sotto forma di cloruri. Il residuo potrà contenere dell'argento sotto forma di cloruro, del bario e del piombo sotto forma di solfati. Praticamente però si osserva che il solfato di piombo rimane sciolto nel liquido cloridrico che contiene molto cloruro di potassio ed altri sali minerali.

Dal liquido filtrato, il cui esame è il più importante, si dovrà scacciare a freddo l'eccesso di cloro e di ClO^2 mediante una regolare corrente d'aria o di anidride carbonica per alcuni minuti. Fresenius e Babo evaporano a bagno maria il liquido filtrato, aggiungendo acqua mano a mano che si evapora, sino a che non si sente più l'odore di cloro. Poi si scalda a bagno maria verso 70°, vi si fa passare una corrente di acido solfidrico in eccesso in modo che il liquido ne sia saturo. Se non si scaccia l'eccesso di cloro, questo scompone molto acido solfidrico con separazione di solfo, il quale nel separarsi involge anche il precipitato di solfuro metallico.

Si ha maggior consumo di acido solfidrico, ma il precipitato si separa meglio. Quasi sempre il precipitato ottenuto col gas solfidrico è più o meno colorato e contiene anche un poco di materia organica non completamente distrutta. Il precipitato può contenere i solfuri di mercurio, piombo, rame, arsenico, antimonio, stagno, bismuto, cadmio. Restano non precipitati i sali di cromo, zinco e bario. Il precipitato si lascia ben depositare nel matraccio chiuso, nel quale anche dopo 12 ore si deve sentire ben manifesto l'odore dell'acido solfidrico. Questo precipitato si deve raccogliere su un piccolo filtro e lavarlo bene con acqua solfurea ed il liquido filtrato si mette da parte per ulteriore esame (B) (pag. 519). Il precipitato (A), sul filtro stesso, si tratta con una miscela calda di 1 p. di ammoniaca e 1 p. di solfuro ammonico giallo. Il solfuro ammonico scioglie i solfuri di arsenico, antimonio e stagno e un poco di solfuro di rame; sul filtro rimangono i solfuri di mercurio, piombo, rame, cadmio e bismuto. Il solfuro ammonico scioglie inoltre il solfo che si era precipitato, delle materie organiche clorurate, ecc. e la soluzione che filtra è sempre molto colorata.

I metalli restano dunque divisi come appare dal Quadro seguente:

<table>
<tr><td colspan="3">Liquido saturato con acido solfidrico</td><td>Residuo indisciolto, dal trattamento con acido cloridrico e clorato potassico</td></tr>
<tr><td colspan="2">Precipitato (A), che si tratta con ammoniaca e solfuro ammonico a caldo:</td><td rowspan="2">Filtrato (B):
Cromo;
Zinco;
Bario.</td><td rowspan="2">Ag in forma di cloruro;
Ba in forma di solfato;
Pb in forma di solfato.</td></tr>
<tr><td>Il filtrato può contenere:
As, Sb, Sn, Cu
(allo stato di solfuro).</td><td>Il residuo può contenere:
Hg, Pb, Cu, Cd, Bi
(allo stato di solfuro).</td></tr>
</table>

La soluzione bruna ammoniacale del solfuro ammonico contenente i solfuri solubili nel solfuro ammonico si evapora a secco entro cassula ed il residuo si tratta con acido nitrico fumante e di nuovo si evapora a secco. Così si distruggono le materie organiche residue, il solfo e parte dei solfuri.

Il nuovo residuo si mescola intimamente con 2 p. di nitrato sodico purissimo e 1 p. di carbonato sodico secco. Questa miscela si fa bene disseccare e per piccole porzioni si fa deflagrare entro un crogiuolo di porcellana contenente un poco di nitrato sodico. Terminata la deflagrazione si deve tenere la massa in fusione ancora un poco di tempo ed avere un liquido incoloro. Se però vi è del rame la massa fusa ha colore verdognolo o grigio-nero. Per raffreddamento la massa solidifica. In questo modo il prodotto della fusione potrà contenere: arseniato di sodio, piroantimoniato di sodio, stannato di sodio e ossido di rame. Ciò fatto si tratta la massa con acqua bollente e si procura di farla cadere tutta entro un piccolo matraccio. Al liquido limpido o torbido si aggiunge un poco di bicarbonato sodico per trasformare la soda caustica prodotta in carbonato e impedire che resti sciolto dello stannato di sodio.

Il prodotto ottenuto si filtra; in questo modo si avrà un *liquido filtrato* che potrà contenere: **arseniato di sodio** e un residuo insolubile che potrà contenere: **piroantimoniato sodico, ossido di stagno e ossido di rame.**

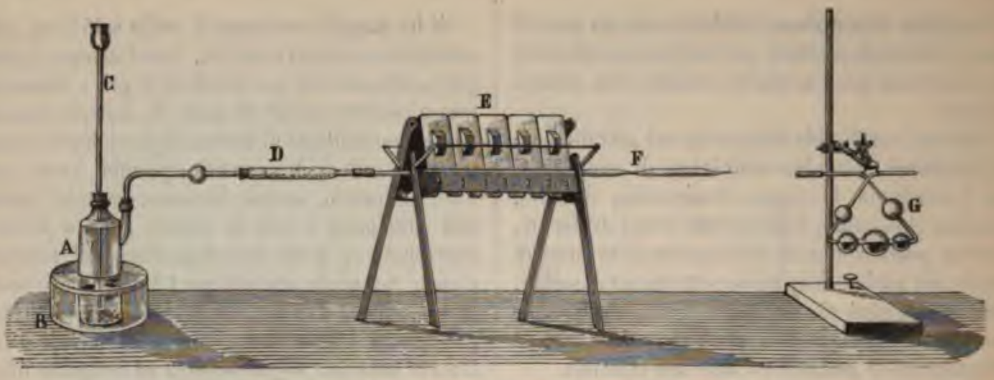


Fig. 287. — Apparecchio di Marsh per la ricerca dell'arsenico.

Ricerca dell'arsenico. — Nel filtrato si cerca l'arsenico nel modo seguente: si evapora la soluzione entro piccolo matraccio, si aggiunge dell'acido solforico e si continua a scaldare sino a scacciare ogni traccia di acido nitrico. Si continua a scaldare sino a quando incominciano a svilupparsi vapori bianchi di acido solforico. Si ha così un liquido incoloro che lasciato raffreddare si diluisce un poco con acqua e poi per piccole porzioni si introduce nell'apparecchio di Marsh.

Il metodo di Marsh (1) è basato sul fatto che per l'azione dell'idrogeno nascente i composti ossigenati dell'arsenico e in genere i composti arsenicali solubili nell'acqua o negli acidi, sono ridotti o trasformati in idrogeno arsenicale gasoso.

Di questo metodo fu già ampiamente trattato nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pagg. 42-43. Per le ricerche tossicologiche il metodo deve essere reso più sensibile per quanto è possibile.

La figura 287 rappresenta l'apparecchio di Marsh quale deve essere impiegato in questi casi. Nella boccia A tenuta fredda con acqua si mettono 30 a 40 gr. di zinco purissimo e in pezzetti; in D si deve mettere del cloruro di calcio granulato o anche semplicemente del cotone o meglio della lana di vetro ben lavata e non della potassa caustica solida (2); E è un fornello che permette di scaldare un tubo di vetro di Boemia, del diametro di circa 5-8 mm. per un tratto di almeno 30 centimetri. In F il tubo deve essere strozzato e quì deve prodursi l'anello. Volendo far passare il gas attraverso soluzione di nitrato d'argento si congiunge il tubo di vetro con il tubo a bolle G. L'acido solforico con cui si tratta lo zinco deve essere diluito: 1 p. di acido per 5 p. di acqua; in ultimo si aggiunge anche un acido più diluito: 1 p. di acido per 15-16 p. di acqua.

Si comincia col versare l'acido solforico sullo zinco e si lascia reagire sino a che tutto l'apparecchio sia pieno di gas idrogeno e allora s'accende all'estremo e si scalda il tubo col fornello B. Bisogna lasciare così funzionare l'apparecchio per circa mezz'ora e verificare che non si sia prodotto anello alcuno; la fiamma all'estremo del tubo F deve essere piccolissima.

Condizione essenziale perchè si possa avere un anellino di arsenico anche quando la quantità di questo è estremamente piccola si è che il tubo sia scaldato per una lunghezza non inferiore a 30 cm. e la corrente di idrogeno sia molto lenta.

(1) Un cenno biografico di Marsh trovasi nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 42.

(2) *Azione della potassa sull'idrogeno arsenicale e sull'idrogeno antimoniale.* — È noto che se si fa passare una corrente di idrogeno antimoniale attraverso un tubo contenente dei pezzetti di potassa caustica, questa a poco a poco si fa grigia o annerisce perchè si ricopre di un sottile strato di antimonio metallico; in altri termini, l'idrogeno antimoniale è decomposto a freddo dalla potassa caustica solida. Si ammette invece generalmente che l'idrogeno arsenicale sia senza azione a freddo sulla potassa; ciò non è completamente esatto perchè se è vero che l'idrogeno arsenicale non è decomposto così presto, e tutto, come l'idrogeno antimoniale, è pur vero che anch'esso può essere decomposto. Kühn e Saager (*Berichte*, XXIII, pag. 1798) hanno dimostrato che interponendo un tubo con potassa solida tra il fornello e la boccia di sviluppo del gas, l'idrogeno arsenicale è lentamente attaccato dalla potassa. Per esempio si trovò gr. 0,076 di arsenico invece di grammi 0,0837 senza il tubo con potassa. Il prof. Vitali pure si è assicurato che l'idrogeno arsenicale anche unito al gas idrogeno è decomposto dalla potassa solida ed è quindi da proscriversi l'uso della potassa caustica per disseccare l'idrogeno nell'apparecchio di Marsh.

Non è poi necessario mettere la potassa solida per separare l'idrogeno antimoniale perchè adoperando i buoni processi che si hanno per la ricerca tossicologica dell'arsenico, come quello ora descritto, la separazione di questo dall'antimonio, se vi è, si fa prima di introdurre nell'apparecchio di Marsh il prodotto ottenuto.

Fig. 288. — Tubo per arsenico.

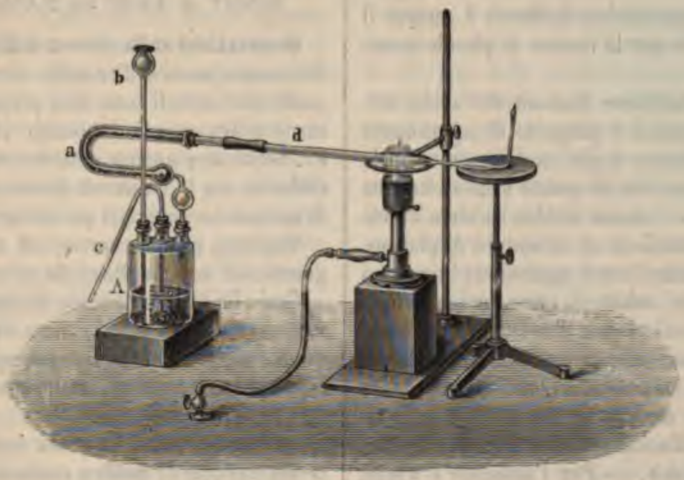


Fig. 289. — Apparecchio per la ricerca dell'arsenico.

Il tubo da scaldarsi può avere anche la forma rappresentata dalla figura 288; la punta *a* può essere immersa nella soluzione di nitrato d'argento o di altra soluzione reattiva.

Gli apparecchi come quello rappresentato dalla figura 289 e che trovansi descritti in tanti Trattati non sono da raccomandarsi perchè il riscaldamento con una sola fiamma non è sufficiente per scomporre tutto l'idrogeno arsenicale che trovasi mescolato col gas idrogeno.

Se la quantità di arsenico non è estremamente piccola si può provare ad ottenere le macchie tagliando la fiamma dell'idrogeno con dei pezzetti di porcellana, come è detto nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pag. 43, ove sono anche descritti i principali caratteri differenziali fra le macchie ad anelli arsenicali ed antimoniali (1).

È utile che la corrente d'idrogeno sia regolare, e ciò è difficile ad ottenersi quando varie volte si deve aggiungere acido solforico o il liquido arsenicale nella boccia di Woulfe. Può anche occorrere di interrompere l'operazione ed allora si avrebbe una perdita di gas idrogeno arsenicale. Perciò può essere utile la seguente modificazione della boccia di Woulfe proposta da Bouis. Il tubo a sviluppo di idrogeno

Fig. 290. — Altro apparecchio per la ricerca dell'arsenico.

(fig. 290) è munito di un robinetto e la terza tubulatura porta un tubo in comunicazione con un tubo

(1) L'anello bruno che si ottiene nell'apparecchio di Marsh, quando si ricerca l'arsenico, e le macchie che si ottengono sulla porcellana raffreddando la fiamma dell'idrogeno misto a idrogeno arsenicale, non sono costituiti, secondo J. W. Retgers (*Zeit. für anorg. Chem.*, 1893, p. 403), come si crede, da arsenico metallico, ma bensì da arseniuro di idrogeno solido. La scomposizione dell'idrogeno arsenicale non avverrebbe in questo modo:

$$2AsH^3 = 3H^2 + 2As$$

ma bensì secondo l'equazione seguente:

$$AsH^3 = H^2 + AsH.$$

Mentre l'arsenico metallico è insolubile in tutti i solventi ordinari, le macchie o gli anelli arsenicali si sciolgono nel joduro di metilene bollente, nello xilene bollente e nella potassa bollente.

a tre bolle contenente del nitrato d'argento; così se la pressione aumenta dovendo chiudere il robinetto il gas idrogeno arsenicale è obbligato a passare attraverso la soluzione di nitrato d'argento e darà un precipitato nero d'argento mentre resterà sciolto l'acido arsenioso.

L'impiego dell'apparecchio di Marsh è sempre il metodo più sensibile per la ricerca di piccole quantità di arsenico.

È noto che per facilitare l'azione dell'acido solforico sullo zinco puro si è proposto di aggiungere alcune goccie di cloruro di platino (Fresenius). Ma J. Thiele fa osservare che in questo caso si ha una perdita di arsenico e senza dubbio secondo Thiele in causa della formazione di arseniuro di platino.

È poi dannoso affatto l'uso di aggiungere invece del cloruro platinico del solfato di rame, nel qual caso si precipita l'arsenico in forma di arseniuro di rame.

Meglio è attendere che la reazione abbia luogo senza l'aggiunta di sali metallici. Si noti poi che lo zinco depurato col cloruro di ammonio è prontamente intaccato dall'acido solforico diluito.

Reazione di Gutzeit. — Per l'arsenico è anche molto sensibile la reazione di Gutzeit, già descritta a pag. 42 delle **Nozioni di Analisi chimica**. Serve a riconoscere ancora 0,00005 gr. di As^2O^3 ma è da notare che non è così caratteristica come la reazione di Marsh perchè anche l'idrogeno antimoniale, l'idrogeno fosforato (e lo zinco contiene quasi sempre traccie di fosforo) e anche degli idrocarburi possono colorire la carta con nitrato d'argento.

Le reazione dell'idrogeno arsenicale con nitrato d'argento in soluzione diluita avviene secondo la reazione seguente (Lassaigne):

$$6HgNO^3 + AsH^3 + 3H^2O = 6Hg + H^3AsO^3 + 6HNO^3.$$

In questa reazione si forma anche dell'acido nitroso per riduzione dell'acido nitrico (Marchlewsky, 1886).

Se in soluzione concentrata (reazione di Gutzeit):

$$3AgNO^3 + AsH^3 = Ag^3As + 3HNO^3$$
$$Ag^3As + 3AgNO^3 = \underbrace{Ag^3As.3AgNO^3}_{\text{Precipitato giallo}}$$

il quale precipitato poi con acqua diventa nero e dà:

$$Ag^3As.3AgNO^3 + 3H^2O = 6Ag + H^3AsO^3 + 3HNO^3.$$

La reazione dell'idrogeno arsenicale coi sali mercurici avviene secondo l'equazione seguente:

$$6HgCl^2 + 2AsH^3 = 3Hg^2Cl^2 + As^2 + 6HCl$$

cioè si formerebbe un precipitato bianco di calomelano; secondo altri invece la reazione avverrebbe in modo da formare prima un arseniocloruro di mercurio giallo:

$$AsH^3 + 2HgCl^2 = 2HCl + HAs(HgCl)^2;$$

e successivamente un composto bruno $As(HgCl)^3$ e poi un precipitato nero di arseniuro di mercurio As^2Hg^3 formatosi secondo l'equazione:

$$As(HgCl)^3 + AsH^3 = 3HCl + As^2Hg^3.$$

Coi sali di rame poi l'idrogeno arsenicale dà un intorbidamento nero bruno formato da arseniuro di rame:

$$6CuSO^4 + 4AsH^3 = 2Cu^3As^2 + 6H^2SO^4.$$

Osservazioni sulla ricerca dell'arsenico. — Molto dovremmo ancora dire sulla ricerca dell'arsenico; molti altri metodi sono stati proposti per la sua ricerca e fra questi dobbiamo ricordare quello di Fr. Selmi ampiamente descritto nell'*Enciclopedia di Chimica*, ma la natura di questa opera ci impedisce di entrare in maggiori particolari.

Vogliamo però accennare ad alcune ricerche riguardanti l'azione delle muffe sui composti arsenicali.

Gosio ha fatto una serie di ricerche le quali dimostrano che le muffe, come aveva già osservato Fr. Selmi, possono ridurre i composti arsenicali sviluppando gas arsenicali. Dalle sue prime ricerche (1) egli ne conclude:

« È confermato in modo indiscutibile che per la vegetazione di muffe a contatto di composti arsenicali fissi possono svilupparsi gas arsenicali.

« Non tutte le muffe, ma solo alcune godono di questa proprietà; sicchè si può immaginare una classe speciale di questi microrganismi a cui dare il nome di arsenio-muffe.

« Le muffe finora caratterizzate come capaci d'una energica azione a tale riguardo sono quattro: il *Mucor mucedo*, l'*Aspergillus glaucus*, l'*Aspergillus virens* e il *Penicillum brevicaule* (la più importante).

« Lo sviluppare gas arsenicali da composti fissi di arsenico non è una conseguenza necessaria del fatto che un germe vegeta bene in presenza di questi composti: possono molti germi vivere una vita anche rigogliosa senza produrre la scomposizione.

« Le stesse arsenio-muffe possono crescer bene a contatto di composti arsenicali, senza trasformarli attivamente, e il fatto tiene alla qualità del sale di arsenico. Riferendomi al *Mucor mucedo* da me sperimentato, l'azione venne ad esser dubbia pei solfuri d'arsenico e ciò è in relazione probabile coll'insolubilità del materiale. Tuttavia va fatta una riserva a questa legge nel senso che col prolungato soggiorno in coltura i suddetti composti possono per forze indirette anche inerenti alla vita della muffa stessa subire qualche modificazione nella loro struttura chimica e diventare atti alla trasformazione. Le condizioni che favoriscono la produzione del gas arsenicale alle arsenio-muffe, si possono così raggruppare:

« 1) Quelle che favoriscono in generale la vita del fungo (abbondanza d'ossigeno, umidità, materiale nutritizio, dose sopportabile di composti d'arsenico);

(1) *Azione di alcune muffe sui composti fissi di arsenico*, Roma 1892.

« 2) Quelle che dipendono dalla facilità di trasformazione dei composti: l'acido arsenico, gli arseniati ed arseniti di sodio e di potassio sono più agevolmente trasformati che l'arsenito di rame;

« 3) Presenza di idrati di carbonio (amido, glucosio).

« Riferendomi alle esperienze sul *Mucor mucedo*, le arsenio-muffe possono scomporre l'arsenito di rame delle tappezzerie anche quando vegetano sulla colla impiegata per far aderire la carta al muro.

« Nella fermentazione delle arsenio-muffe in presenza di composti fissi di arsenico (mi riferisco alle esperienze fatte col *Mucor mucedo*) può svolgersi idrogeno arsenicale; ma si tratta di minime quantità rispetto ad un altro composto molto più importante, che è probabile risulti dall'associazione del metalloide a radicali organici alcolici od aldeidici.

« Non esclusa l'azione riduttiva ed idrogenante su traccie dei composti arsenicali fissi è probabile che per la massima parte la loro gassificazione sia intimamente connessa collo sviluppo di speciali sostanze chimiche (opera dell'attività biologica) associabili al metalloide e non comuni a tutte le muffe ».

Gosio denomina queste muffe *arsenio-muffe*. Il *Penicillum brevicaule* acquista l'importanza di un reagente prezioso, sensibile e sicuro per piccolissime quantità di arsenico, e questa muffa può essere usata come reattivo a scopo medico-legale. Secondo Gosio il gas svolto dalle arsenio-muffe sarebbe un'arsina (?) mista a traccie di idrogeno arsenicale (1).

Il dott. Abba (2) ha utilizzato questo metodo per la ricerca dell'arsenico in una farina di zea-mais che aveva dato luogo ad un avvelenamento; ecco come operò l'autore:

« Preparai, a tal uopo, le patate occorrenti per fare tre colture alla Roux; in due delle patate praticai una fenditura in cui introdussi pochi centigrammi di farina, quanta cioè ne poteva stare sulla punta di una piccola spatola, sterilizzai i tre tubi, così preparati, nell'autoclave alla temperatura di 120° C. per 16 minuti, indi seminai sulla superficie delle patate raffreddate un po' di coltura pura di *Penicillum brevicaule* che, secondo Gosio, è la muffa più indicata per questo genere di ricerche.

« Una delle colture con farina esposi alla temperatura di 37° C. nel termostato, l'altra lasciai, colla coltura-testimonio, alla temperatura ambiente (19°-22° C.)

« Dopo *dodici ore* la superficie della patata della coltura tenuta in termostato era ricoperta di un fitto micelio bianco, corrispondente al primo stadio di sviluppo del *Penicillum brevicaule:* aperto il tubo si avvertì un forte odore agliaceo che si fece poi più intenso nelle ore successive.

« Dopo trentasei ore circa si manifestarono gli stessi fenomeni nella coltura con farina tenuta alla temperatura ambiente.

« Ora, l'odore agliaceo che non può confondersi con alcun altro, tanto è caratteristico, è la prova che lo sviluppo della muffa è avvenuto in presenza di arsenico; infatti, nella coltura-testimonio si ebbe bensì sviluppo abbondante di penicilli, ma senza la produzione di alcun odore apprezzabile; contemporaneamente nel Laboratorio chimico, il dott. Revelli, cimentando chimicamente la stessa farina, confermava la produzione in essa di arsenico ».

Però, si badi bene, una reazione basata solamente sull'odore non è la più sicura.

Ricerca e determinazione di piccole quantità di arsenico nei tessuti e nelle tappezzerie, secondo Fresenius e Hintz (3). — In una storta di vetro di Boemia della capacità di circa 500 cm^3 si introducono 25 gr. del tessuto tagliuzzato e si trattano con 250 cm^3 di acido cloridrico a 1,19; dopo mezz'ora si versano, per la tubulatura della storta, 5 cm^3 di soluzione satura di cloruro ferroso e si distilla l'acido cloridrico per più che due terzi. La storta comunica, per mezzo di un refrigerante, con un recipiente di 700-800 cm^3 cui è unito un tubo Péligot. Tanto in questo tubo quanto nel recipiente si versa prima dell'acqua; nel recipiente circa 200 cm^3. Distillato $^2/_3$ del liquido, si aggiungono nella storta 100 cm^3 di acido cloridrico e poi si distilla quanto più è possibile. I distillati che sono bruni per materie organiche si riuniscono anche col liquido del tubo Péligot, si diluiscono a 800 cm^3 e vi si fa passare, prima a freddo, poi a caldo, una corrente di gas solfidrico. Il solfuro d'arsenico si deposita insieme a materie organiche; si raccoglie su filtro d'amianto e poi si scioglie nell'acido cloridrico concentrato aggiungendo del bromo. La soluzione così ottenuta distillata ancora con acido cloridrico come fu detto più sopra e sino a che nella storta rimanga un residuo piccolissimo, fornisce un liquido incoloro contenente tutto l'arsenico che era nella stoffa e che può essere precipitato allo stato di trisolfuro puro che si dissecca a 100° e si pesa.

È naturale che prima di fare questo saggio quantitativo bisogna averne fatto uno prima al solo scopo di riconoscere l'arsenico con tutte le sue reazioni caratteristiche. La distruzione coll'acido cloridrico e clorato potassico può servire anche in questi casi.

(1) *Ann. di Chim. e di Farmacol.*, 1893, t. XVII, pag. 202. Si vegga inoltre il lavoro di Gosio, *Sul riconoscimento dell'arsenico per mezzo di alcune muffe* (*Riv. d'Igiene e Sanità pubblica*, 1893, n. 8, 9, 10 e 11).

(2) *Ann. di Chim. e di Farmac.*, 1894, t. XIX, pag. 226.

(3) *Zeits. f. analyt. Chem.*, 1888.

Esame del residuo contenente antimonio, stagno e rame. — Il prodotto della deflagrazione non sciolto dall'acqua e rimasto sul piccolo filtro può, come abbiam detto, contenere del piroantimoniato sodico, dell'ossido di stagno e dell'ossido di rame. Si tratta una parte di questo residuo a caldo con acido cloridrico concentrato, diluito col suo volume d'acqua. Se il residuo era grigio o nerastro, si esamina subito una parte della soluzione cloridrica con ferrocianuro di potassio o con un eccesso d'ammoniaca per cercarvi il rame. Un'altra porzione della soluzione cloridrica si evapora a bagno-maria entro cassula di platino e nel liquido concentrato si mette un pezzetto di zinco che precipiterà l'antimonio sul platino in forma di macchia nera.

soluzione nell'acqua regia sarà diluita con poc'acqua, poi evaporata a bagno maria e nel residuo si potrà dimostrare la presenza del mercurio in diversi modi, come fu già detto nelle **Nozioni di Analisi chimica.** Il residuo ottenuto a bagno maria si scioglierà in poca acqua acidulata con acido cloridrico e una parte di questa soluzione trattata con cloruro stannoso darà un precipitato bianco di cloruro mercuroso, poi il precipitato diventerà nero per riduzione di mercurio, con eccesso di reattivo. Traccie minime di mercurio possono essere anche riconosciute immergendo nella soluzione acidulata un sottile filo di rame metallico ben terso o una piccolissima e sottile lamina di rame. Si noterà così una macchia bianco-grigia.

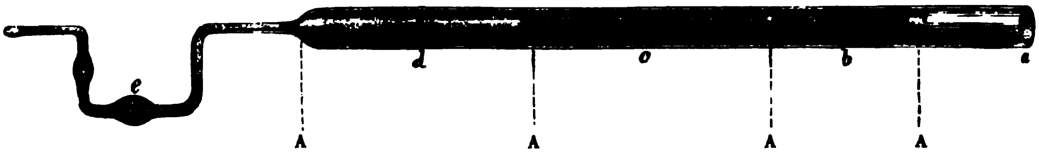


Fig. 291. — Tubo pel dosamento del mercurio (metodo Ern. Ludwig).

La maggior parte della soluzione cloridrica diluita con acqua si mette a contatto con alcuni pezzettini di zinco. Si avrà così un precipitato polverulento che potrà contenere stagno e antimonio; questi fiocchi neri si raccolgono su un piccolo filtrino, si lavano bene, poi si scaldano con poco acido cloridrico concentrato. Così rimane indisciolto l'antimonio e nel filtrato si potrà ricercare lo stagno col cloruro mercurico e gli altri reattivi.

Per caratterizzare l'antimonio nel residuo insolubile nell'acido cloridrico, lo si deve sciogliere in poca acqua regia, evaporare a bagno-maria ed al residuo aggiungere poco a poco dell'acqua la quale darà un intorbidamento bianco di ossicloruro d'antimonio col quale si potranno fare le altre reazioni dell'antimonio.

Esame del residuo insolubile nel solfuro di ammonio. Ricerca del mercurio, piombo, rame, cadmio, bismuto. — Se nel trattamento più sopra indicato, il solfuro di ammonio ha lasciato un residuo, questo, come abbiamo detto, potrà contenere i solfuri di mercurio, di piombo, di rame, di cadmio o di bismuto. Su questo residuo si procede con tutta accuratezza secondo i metodi indicati nell'analisi inorganica. Innanzi tutto si comincia a trattare questo residuo a caldo con acido nitrico diluito, preparato diluendo un volume di acido concentrato in due volumi di acqua. Si sciolgono così tutti i solfuri sopraccennati fuorchè il solfuro di mercurio.

Il residuo insolubile nell'acido nitrico se contiene solfuro di mercurio sarà nero e questo residuo si scioglierà con alcune goccie di acqua regia. La

Se la laminetta o il filo ricoperto della macchia si lava prima con acqua, poi con alcol ed etere e si asciuga e finalmente si mette dentro un piccolo tubo, difficilmente fusibile insieme ad una traccia di jodo, si potrà notare un lievissimo sublimato giallo-rosso di joduro mercurico.

Procedendo in questo modo si può in casi di ricerche chimico-tossicologiche riconoscere delle quantità estremamente piccole di mercurio quando si proceda con estrema cautela nel raccogliere il precipitato ottenuto coll'acido solfidrico e dopo il trattamento con solfuro di ammonio; anche nell'urina in questo modo si possono riconoscere traccie minime di mercurio.

Crediamo quindi inutile, per la ricerca di questo metallo, descrivere in queste brevissime nozioni altri metodi analitici.

Riguardo al mercurio osserveremo solamente che Ern. Ludwig tratta il precipitato ottenuto, insolubile nel solfuro di ammonio, con poco acido cloridrico concentrato e poi a poco a poco con clorato potassico e scaldando. Sciolto il solfuro filtra, diluisce a 100 cm^3 e in metà di questo liquido dosa il mercurio aggiungendo alla soluzione calda 5 gr. di polvere di zinco, in modo da precipitare il mercurio allo stato di amalgama di zinco, mescolato con l'eccesso di zinco. Raccoglie su un filtro, lava con acqua e alcol, poi asciuga con aria e introduce il precipitato in un tubo della forma rappresentata dalla figura 291. In A nel principio del tubo vicino al tubo ad U si mette un tappo d'amianto calcinato, poi uno strato *d* di calce viva, calcinata di recente, in pezzetti grossi come grani di frumento, indi un

tappo di amianto e uno strato *c* di ossido di rame granulato e un altro tappo d'amianto; in *b* si mette la polvere di zinco cui fa seguito un tappo d'amianto. Il tubo AA si scalda in un fornello e il tubo ad U *e* si raffredda con acqua in una cassula. Si comincia collo scaldare al rosso scuro la calce e l'ossido di rame, poi si fa passare una lenta corrente di aria secca e si riscalda, ma non troppo, la polvere di zinco. Così il mercurio, dopo circa un'ora, è tutto trascinato e condensato nel tubo *e*, insieme a un poco di acqua che si toglie facendo passare attraverso al tubo *e*, staccato dal tubo A, una corrente di aria. Il tubo *e* secco si pesa, poi si toglie il mercurio coll'acqua regia, si lava e si asciuga il tubo e infine si ripesa; la differenza di peso dà la quantità di mercurio.

Ludwig (1869) applica il suo metodo principalmente alla ricerca del mercurio nell'urina che acidula con acido cloridrico, poi aggiunge polvere di zinco, lava il precipitato e lo tratta come è detto sopra. In questo modo ritrova 97-98 % del mercurio introdotto. Il dosamento negli organi è più difficile; egli ossida la materia organica con acido nitrico, poi con acido cloridrico e clorato potassico ed infine precipita il mercurio allo stato di amalgama di zinco ed opera come sopra.

Il dott. Eug. Brugnatelli ha descritto un metodo semplice, sensibilissimo, per ricercare il mercurio nei liquidi organici e specialmente nelle urine. Precipita il mercurio, nel liquido acidulato, con fili di rame o polvere di rame. Non possiamo che accennare questo metodo, la cui descrizione particolareggiata trovasi negli *Annali di Chimica e di Farmacologia*, 1889.

Ricerca del piombo, rame e cadmio. — Nella soluzione nitrica da cui fu separato il solfuro di mercurio si possono trovare del *piombo*, del *rame* e del *cadmio*. E qui si procede nell'analisi come in casi simili è indicato in tutti i trattati di analisi. Si evapora la soluzione nitrica a secco e si ridiscioglie il residuo in poc'acqua. La soluzione si tratta con acido solforico diluito che ne lascia separare solfato di piombo se c'è e nel filtrato si cerca il rame coll'ammoniaca e col ferrocianuro di potassio. Se l'ammoniaca non colora il liquido in azzurro, ma dà un precipitato bianco che non si scioglie in un eccesso, può essere indizio della presenza di bismuto e a conferma di ciò si scioglie il precipitato bianco in poco acido cloridrico diluito e si tratta con cloruro stannoso ed eccesso di soda caustica. Si avrà precipitato nero di bismuto metallico. Si può cercare il cadmio coll'acido solfidrico che darà un precipitato giallo e se contemporaneamente vi è del rame, allora si tratta la soluzione ammoniacale azzurra con cianuro di potassio fino a scolorazione e trattasi con acido solfidrico che darà un precipitato giallo di solfuro di cadmio (V. **Nozioni di Analisi chimica**, pagg. 93-95).

Liquido (B). - **Esame del liquido non precipitato dall'acido solfidrico.** — Il liquido filtrato dopo il trattamento coll'acido solfidrico può contenere dello zinco, del bario, del cromo e anche del ferro, metalli che, eccetto il bario e lo zinco, hanno per la Tossicologia non molta importanza. Questo liquido, alcalinizzato con ammoniaca, si tratta con solfuro di ammonio, il quale naturalmente anche in mancanza di zinco, cromo e bario, dà sempre un precipitato dovuto alla presenza del ferro e dei fosfati terrosi che si trovano nell'organismo animale. Si filtra e nel filtrato si cerca il bario. Il precipitato ottenuto col solfuro ammonico che può contenere fosfati alcalino-terrosi, il solfuro di zinco, l'idrato di cromo, ecc., si analizza secondo le norme dell'analisi minerale in genere.

Il liquido filtrato dal precipitato ottenuto dal solfuro di ammonio, può contenere del bario e ancora del cromo. Fresenius tratta questo liquido con acido solforico, evapora a secco sino a che cominciano a svilupparsi fumi bianchi di acido solforico. Dopo raffreddamento, si diluisce, si filtra, si lava e si calcina il residuo per scacciare il solfo e vedere se vi è del solfato di bario. Il filtrato acido si neutralizza col carbonato di sodio, si evapora, si calcina per scacciare i sali ammonici ed il residuo si fonde con carbonato sodico e clorato potassico e nella soluzione della massa fusa ottenuta si cerca il *cromo*.

Dopo precipitato il liquido coll'acido solfidrico si può trattare il filtrato con acido solforico diluito, se vi è *bario* questo precipita allo stato di solfato. Nel filtrato, alcalinizzato con ammoniaca prima e poi acidulato con acido acetico, si può precipitare lo *zinco* col solfuro di ammonio allo stato di solfuro di zinco. Nel filtrato, dopo precipitato lo zinco, si può cercare il *cromo*.

Esame del residuo insolubile dopo il trattamento con clorato di potassio e acido cloridrico. — Abbiamo già detto che questo residuo può contenere della materia grassa, della materia tendinea e altre sostanze organiche non distrutte insieme a solfato di bario, solfato di piombo e cloruro d'argento, e in certi casi anche dell'ossido di stagno. Questo residuo disseccato può essere incenerito in una cassula di porcellana e bruciato il carbonio con nitrato di ammonio (Fresenius), oppure, secondo altri, mescolato con tre volte circa il suo peso di una miscela di 1 p. di soda e 2 p. di nitro, poi a poco a poco bruciato in un crogiuolo di porcellana, e in ultimo, quando la massa è fusa, s'aggiunge ancora un poco di nitro. La massa fredda si esaurisce poi completamente con acqua calda e nel liquido torbido si fa passare un

po' d'acido carbonico per togliere gli alcali caustici. Si avrà così un residuo solubile contenente i carbonati di piombo e di bario ed argento metallico. Si filtra e si tratta il residuo rimasto sul piccolo filtro con acido nitrico diluito e caldo. Sarà così facile separare l'argento mediante l'acido cloridrico, poi nel filtrato il piombo coll'acido solfidrico ed il bario nel liquido non precipitato dall'acido solfidrico.

Metalli venefici nell'organismo in condizioni normali. — Si era ammesso un tempo dietro osservazioni inesatte che l'organismo animale in condizioni normali contenesse delle traccie di arsenico che si chiamò *arsenico normale;* ma numerose esperienze posteriori ed esatte hanno dimostrato in modo non dubbio che non esiste arsenico nell'organismo in condizioni normali.

Esistono invece nelle condizioni normali nell'organismo delle minime traccie di *rame, piombo* e *zinco,* che provengono specialmente dai varî utensili di cucina e dai vasi entro cui stanno le conserve alimentari, come se ne trovano delle traccie negli alimenti (V. le nostre **Nozioni di Zoochimica**, p. 17). Nel fegato specialmente quando si ricercano i metalli venefici col metodo di Fresenius e Babo si finisce per trovare sempre o quasi sempre una traccia di rame o di piombo, ma specialmente di rame. Non vi è pericolo, per chi è pratico di queste ricerche, di confondere queste minime traccie di rame o di piombo che potrebbero dirsi *normali,* col rame e piombo che si può trovare in caso di veneficio.

Secondo Millon (1) il sangue contiene normalmente delle traccie minime di rame e di piombo.

VI.

RICERCA DEGLI ACIDI, DEGLI ALCALI, ecc.

In questo gruppo comprendiamo tutte quelle sostanze più o meno velenose che non possono essere comprese nei gruppi precedenti; sono veleni corrosivi, generalmente, quali gli alcali: potassa, soda, o acidi energici quali gli acidi: solforico, cloridrico, nitrico, ossalico. In casi di avvelenamento con queste sostanze all'autopsia se ne ha quasi sempre un indizio; sono sostanze che lasciano una traccia evidente pel loro contatto colle mucose. Una grande alcalinità dei visceri o una acidità eccessiva può far dubitare della presenza di queste sostanze.

L'acido nitrico colora in giallo le mucose e la pelle; l'acido solforico concentrato agisce sulle mucose e dopo qualche tempo produce la disorganizzazione completa del tessuto annerendo la parte toccata.

Se sino da principio si riconosce che l'acidità dei visceri, delle materie date da analizzare, è notevole, si può procedere su una piccola parte di soluzione acquosa filtrata, ad un saggio acidimetrico.

La presenza di acidi minerali liberi si può riconoscere adoperando delle materie coloranti speciali, sulle quali agiscono gli acidi minerali e non gli acidi organici. Si può procedere nel modo seguente. La sostanza trattata con acqua, se già non l'è, si filtra, e si evapora sino a concentrazione, poi il residuo si tratta con alcol assoluto e si scalda a 60°; si filtra di nuovo e si ha così un liquido alcolico diluito a circa 70-75 °/₀ di alcol. Una porzione di questo liquido si tratta con una soluzione di ***metilvioletto*** (2) che passa successivamente all'azzurro ed al verde.

Un'altra porzione si tratta con soluzione di *rosso Congo,* che passa all'azzurro.

Infine una terza porzione si tratta con una miscela di acetato ferrico e solfocianato potassico che ha appena colore giallognolo e che si colora in rosso in presenza di acidi minerali.

Ricerca dell'acido solforico. — L'esame macroscopico delle sostanze metterà sulla via per riconoscere la presenza dell'acido solforico libero.

Si deve trattare la materia con acqua, filtrare ed evaporare il filtrato a b. m. sino a sciroppo. Su questo residuo si può cercare l'acido solforico libero, che darà, oltre alle reazioni ordinarie dell'acido solforico e dei solfati col cloruro di bario, ecc., anche le seguenti:

Un poco di residuo scaldato svilupperà gas anidride solforosa proveniente dalla riduzione dell'acido solforico in causa delle sostanze organiche. Una parte del residuo si tratterà con alcol assoluto, si lascierà un poco in macerazione, poi si filtrerà e si evaporerà, in cassula. Il residuo lasciato dall'alcol conterrà dell'acido solforico. Un poco di questo residuo, che sarà acidissimo, saggiato con cloruro di bario ecc., darà tutte le reazioni ordinarie dell'acido solforico. Se una porzione viene evaporata in cassula con una listarella di carta, questa dopo essiccamento a 100° diventerà friabilissima.

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], 1848, t. XXIII, pagg. 372 e 508 e t. XXIV, pag. 255.
Millon dà in questa occasione un metodo di incenerimento del sangue che è forse stato usato per la prima volta e che fu poi attribuito ad altri. Carbonizza prima la sostanza, poi estrae il carbone con acqua calda, ricalcina il residuo carbonoso ed ottiene così un residuo salino non più carbonoso che si scioglie nell'acido cloridrico; nella soluzione si cercano i metalli.
Millon (loc. cit.) trovò anche costantemente del manganese nelle ceneri del sangue.

(2) V. **Nozioni di Zoochimica**, pag. 370.

Un poco del residuo lasciato dall'alcol saturato con idrato ferrico ed evaporato darà un residuo che trattato con alcol abbandonerà a questo un solfato solubile riconoscibile, dopo rievaporato l'alcol, ai suoi reattivi.

Ricerca dell'acido cloridrico. — Anche riguardo la ricerca di quest'acido rimandiamo a quanto abbiamo detto a pag. 499.

Ricerca dell'acido nitrico. — Anche per questo rimandiamo più sopra a pag. 499.

Ricerca dell'acido ossalico. — L'acido ossalico può esistere nelle sostanze da esaminare sotto forma di acido ossalico libero, di ossalato acido di potassio o di ossalato di calcio.

Una parte della materia da esaminare si evapora a b. m., il residuo si fa bollire con alcol, cui si aggiunge un poco di acido cloridrico ed il liquido ancora caldo si filtra, poi si evapora a b. m. Al residuo si aggiungono alcuni centimetri cubi di soluzione d'acetato sodico e poco acido acetico. Se si ha un precipitato, si lascia deporre, si filtra e si cerca nel precipitato l'*ossalato calcare;* il liquido filtrato potrà contenere dell'acido ossalico.

Per ricercare l'*ossalato calcare* nel precipitato insolubile nell'acido acetico diluito, si ridiscioglie in acido cloridrico diluito e la soluzione si riprecipita con eccesso di acetato sodico. L'ossalato di calcio calcinato lascia un residuo di calce viva:

$$CaC^2O^4 = CaCO^3 + CO$$
$$CaCO^3 = CaO + CO^2.$$

Per ricercare l'*acido ossalico nel liquido filtrato* si tratta una parte di questo con cloruro di calcio e un'altra parte con solfato di calcio; la formazione di precipitato bianco cristallino caratterizza l'acido ossalico.

Come si riconosca in modo sicuro l'*acido ossalico* e si distingua dall'acido racemico o paratartarico col quale può essere confuso, è detto nelle **Nozioni di Analisi chimica**, pagg. 69, 109 e 110.

Quando i saggi preliminari o altri indizi richiedessero di ricercare in genere gli acidi corrosivi, si potrà esaminare una parte della sostanza, trattandola con acqua e raccogliendo il liquido filtrato entro una storta piuttosto ampia, munita di refrigerante e collettore e che possa essere scaldata a bagno di sabbia. Qui si potranno osservare fenomeni diversi durante la distillazione a seconda dell'acido che vi sarà presente.

Ricerca tossicologica degli acidi.

I liquidi filtrati e limpidi degli organi sono introdotti in storta

- al termine della distillazione la storta si riempie di vapori rutilanti e il residuo è giallastro . . . . **Ac. nitrico;**
- non vapori rutilanti
  - si constata la produzione di SO^2 e il residuo è nero . . . . **Ac. solforico;**
  - non acido solforoso
    - il prodotto distillato precipita con $AgNO^3$ . . . **Ac. cloridrico;**
    - non precipita con $AgNO^3$; il residuo contenuto nella storta trattato con alcol concentrato e filtrato, dà con acetato di Ca, precipitato solubile in HCl, insolubile in ac. acetico **Ac. ossalico.**

Alcali caustici. — In questo gruppo sono compresi la potassa, soda e ammoniaca caustiche. La potassa e la soda sono veleni molto energici; attaccano prontamente le mucose e i tessuti in genere e li disciolgono. Le materie contenenenti alcali caustici hanno reazione alcalina energica e anche dopo lungo tempo dimostrano reazione alcalina; una parte però almeno dell'alcali è trasformata in carbonato.

Per riconoscere gli alcali si tratta la materia con acqua, si lascia macerare, poi si filtra e si evapora il liquido sin quasi a secco. Il residuo si estrae con alcol concentratissimo che scioglie gli alcali e non i carbonati; l'alcol filtrato si distilla a bagno maria e nel residuo che sarà molto alcalino si ricercano gli alcali coi loro reattivi.

Se gli alcali sono stati troppo lungo tempo in contatto dell'aria, si trovano trasformati totalmente in carbonati. Allora si riprende il residuo lasciato insolubile dall'alcol, si tratta con acqua e si filtra. Il liquido filtrato, concentrato, avrà forte reazione alcalina, farà effervescenza cogli acidi e darà tutte le reazioni dei sali di sodio o di potassio. Si noti però che i liquidi dell'organismo contengono normalmente dei carbonati alcalini. Bisognerà in caso di sospetto veneficio tener conto della alcalinità delle sostanze, della quantità di sali alcalini. Un saggio alcalimetrico sarà utile.

Avvelenamento per ammoniaca. — L'ammoniaca gasosa o allo stato di soluzione è un veleno potente caustico. I casi di avvelenamento per ammoniaca sono molto rari e quasi sempre o per isbaglio, confondendo una sostanza coll'altra, oppure a scopo di suicidio. Si ricordano alcuni casi di avvelenamento doloso e anche con dosi non molto alte di ammoniaca in soluzione concentrata.

L'ammoniaca libera si riconosce all'odore, ai fumi bianchi che manda in presenza di acido cloridrico ed al fatto che rende azzurra la carta rossa di tornasole; l'ammoniaca in soluzione acquosa si riconosce col cloruro di platino, col reattivo di Nessler, ecc. (Si vegga **Nozioni di Analisi chimica**, pagg. 60-61).

In caso di veneficio bisogna fare la ricerca della ammoniaca quando le sostanze non sono ancora entrate in putrefazione, perchè appunto l'ammoniaca è uno dei prodotti della putrefazione degli albuminoidi.

Per ricercare l'ammoniaca gasosa in una miscela con sostanze diverse, è utile far passare attraverso alla miscela scaldata a 50°-60° una corrente d'aria ben depurata e successivamente far passare l'aria attraverso un tubo contenente dell'acido cloridrico diluito. Se l'acido cloridrico è titolato oppure se si trasforma l'ammoniaca ivi raccolta in cloroplatinato si può anche dosare.

Ricerca del clorato di potassio. — Il clorato potassico a dose elevata è un veleno energico; trasforma la ossiemoglobina in metemoglobina. Questo [illegible] elimina prontamente coll'urina. In parte solamente [illegible] ridotto allo stato di cloruro (Rabuteau) [illegible] parte passa inalterato.

Si [illegible] riconoscere il clorato nell'urina o in un [illegible] liquido acquoso trattandone un poco con acido [illegible] diluito e soluzione di indaco sino a colorazione azzurra, poi versandovi a poco a poco alcune [illegible] acido solforoso. La colorazione azzurra [illegible] il liquido si colora in giallo o giallo-[illegible]

[illegible] il liquido con poco acido cloridrico [illegible] del cloro libero o dell'ossido di [illegible] la soluzione di joduro di po-[illegible] il jodio libero col cloroformio. [illegible] ridotto allo stato di cloruro [illegible] zinco. Quindi per dosare il clorato [illegible] cloruri si può procedere nel modo seguente. Si divide il liquido (urina, ecc.) in due parti; in una si dosano i cloruri coi soliti metodi, nella seconda parte si mettono 3-8 grammi di polvere di zinco e un poco di acido solforico diluito o acido acetico e si scalda, agitando, a bagno maria per circa 1 ora. Si filtra e nel filtrato si dosano i cloruri totali. Da questa quantità sottraendo i cloruri inalterati trovati prima, si avrà la quantità di cloruri corrispondente al clorato; si sa che 1 molecola di $KClO^3$ fornisce per riduzione 1 molecola di KCl.

Per maggiori particolari su tutto quanto riguarda la Tossicologia chimica rimandiamo principalmente alle Opere seguenti:

Th. e Aug. Husemann, *Die Pflanzenstoffe in chem. physiol. pharmakol. u. toxikol. Hinsicht*, 1884; — **Th. Husemann**, *Handbuch der Toxicologie*, 1862 e 1867, di cui furono fatte più edizioni; — **Id.**, *Pharmak. und Toxicologie* in *Virchow's Jahresbericht d. ges. Medicine.*

Fr. Jul. Otto's, *Anleitung der Gifte*, ult. ed. 1898 e trad. franc., ed. del 1882.

Die gerichtlichchemische Ermittelung von Giften di **G. Dragendorff**, ultima ediz., Göttingen 1888 e trad. franc. 1886.

Rabuteau, *Éléments de Toxicologie et de Médecine légale, appliquée à l'empoisonnement*, 1875.

Chapuis, *Précis de Toxicologie*, 3ª ed., 1897.

G. Baumert, *Lehrbuch der gerichtlichen Chemie*, Braunschweig 1889.

Vitali D., *Manuale di Chimica tossicologica*, 1893.

E. Pieszezek, *Methoden der gerichtlich-chemischen Analyse*, Königsberg 1893.

W. Autenrieth, *Kurze Anleitung zur Auffindung der Gifte*, 1897.

H. Oeffinger, *Die Ptomaine oder Cadaver-Alkaloide*, 1885.

Ern. Ludwig, *Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen* in *Medicinische Chemie*, 1895.

R. Fresenius, *Traité d'Analyse chimique qualitative.*

A. Tardieu, *Étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement*, 1875.

R. Kobert, *Compendium der praktischen Toxikologie*, 1887.

Fr. Selmi, *Memorie varie di Chimica tossicologica* e *Enciclopedia di Chimica.*

I. Guareschi, *Compl. e Suppl. all'Enciclopedia Chimica*, vol. III e *Suppl. annuale all'Enciclopedia di Chimica.*

INDICE DEL VOLUME TERZO

Parte Seconda

NOZIONI DI ANALISI CHIMICA

INTRODUZIONE. Cenno storico . . . . *Pag.* 1

NOZIONI GENERALI

I. *Reattivi e reazioni* . . . . . . *Pag.* 4
Leggi di Berthollet. . . . . » 5
Aspetto dei precipitati . . . . » 9
Colore dei precipitati . . . . » »
Influenza di altri solventi sulla precipitazione . » »
Solubilità dei precipitati . . . . » 10
Reazioni con sviluppo di gas . . . . . . » »
Reazioni colorate . . . . » »
Reazioni negative . . . . » 11
Due o più serie di composti di uno stesso metallo » »

II. *Operazioni generali dell'analisi chimica* » 12
Operazioni meccaniche . . . . » »
Operazioni fisiche e fisico-chimiche . . . . » 14
Operazioni chimiche . . . . » 20
Avvertenze per l'uso di vasi e oggetti di platino » 24
Reazioni violenti o con formazioni di composti esplosivi . . . . » 25

III. *Reattivi o reagenti e reagentario* . . » »
Reattivi per via umida . . . . » »
Reattivi per via secca . . . . » »

IV. *Apparecchi ed utensili vari* . . . . » 30
Lampada a becco Bunsen e suo uso . . . » »
Cannello ferruminatorio e suo uso . . . . » 33
Uso del filo di platino . . . . » 34
Carbone . . . . » »
Crogiuoli e cassule . . . . » 35
Oggetti di vetro, ecc. . . . . » »

PARTE PRIMA

Reazioni speciali dei diversi elementi e loro composti.

I. *Caratteri speciali dei metalli e loro sali Pag.* 36
Argento. Sali mercurosi. Piombo . . . . » »
Arsenico. Antimonio. Stagno. Oro e Platino. Sali mercurici. Piombo. Bismuto. Rame. Cadmio » 39
Alluminio. Ferro. Cromo . . . . » 49
Zinco. Manganese. Nickel. Cobalto . . . *Pag.* 52
Bario. Stronzio. Calcio . . . . » 56
Magnesio. Potassio. Sodio. Ammonio. Litio . » 58

II. *Reazioni e caratteri speciali dei metalloidi e loro acidi* . . . . » 62
Ossigeno, Solfo e acidi: solforico, solforoso, iposolforoso, fosforico, carbonico, silicico, borico, fluoridrico ed ossalico . . . . . . » »
Alogeni e acidi: cloridrico, ipocloroso, bromidrico, jodidrico, solfidrico e cianidrico . . . » 69
Acidi: nitrico, nitroso, clorico . . . . . » 76
Acidi: formico, acetico, tricloroacetico, solfocianico, meconico, lattico, benzoico, succinico, tartarico, citrico, malico, salicilico, tannico, urico . . . . » 77

PARTE SECONDA

Metodo sistematico.

I. *Saggi preliminari* . . . . . . *Pag.* 84
Colorazione della fiamma . . . . » »
Azione del calore . . . . » 85
Saggio basato sullo sviluppo di un gas o vapore » »
Riscaldamento sul carbone col cannello ferruminatorio . . . . » »
Saggio col sal di fosforo o col borace . . . » »
Saggio coll'iposolfito di sodio . . . . . » 87

II. *Soluzione della sostanza* . . . . . » 88

III. *Metodo sistematico o Procedimento analitico. — Ricerca dei metalli o delle basi (Idrossiljoni)* . . . . » 89
Trattamento con acido cloridrico . . . . . » »
Trattamento con acido solfidrico . . . . . » 92
Trattamento coll'ammoniaca in presenza di cloruro di ammonio . . . . » 96
Trattamento col solfuro di ammonio in presenza di NH^3 e NH^4Cl . . . . » 99
Trattamento col carbonato di ammonio in presenza di cloruro di ammonio . . . . . . » 100
Ricerca del magnesio e dei metalli alcalini . . » 102

Ricerca degli acidi (Idrajoni) . . . *Pag.* 104
Ricerca degli acidi in composti solubili nell'acqua e negli acidi . . . . » »
Ricerca degli acidi in composti insolubili nell'acqua e negli acidi . . . . » 105
Corpi che scolorano la tintura di indaco . . » 108
Acidi vegetali . . . . » »
Riconoscimento dei cloruri, bromuri e joduri quando sono insieme . . . . » 111
Ricerca di un sale . . . . » 113
Sali solubili nell'acqua . . . . » »
Sali insolubili nell'acqua, ma solubili negli acidi » 116
Ricerca di un sale insolubile nell'acqua e negli acidi . . . . » 118

TABELLE

Tabella I. — Saggio III, basato sullo sviluppo di un gas o di un vapore . . . . *Pag.* 86
Tabella II. — Comportamento dei composti metallici nelle perle di borace o di sal di fosforo » 87
Tabella III. — Modo di comportarsi delle soluzioni metalliche per trattamenti successivi coll'acido cloridrico, coll'acido solfidrico, coll'ammoniaca, col solfidrato di ammonio e col carbonato di ammonio . . . . . . » 90-91
Tabella IV. — Separazione dei corpi del gruppo I: Metalli precipitati dall'acido cloridrico . » 89
Tabella V. — Gruppo II: Precipitato ottenuto coll'acido solfidrico in soluzione acida e calda » 94-95
Tabella VI. — Gruppo III: Trattamento del precipitato ottenuto coll'ammoniaca in presenza del cloruro di ammonio . . . . . » 98
Tabella VI bis. — Gruppo III: Trattamento del precipitato ottenuto coll'ammoniaca . . » 99
Tabella VII. — Gruppo IV: Trattamento del precipitato ottenuto col solfidrato ammonico » 100
Tabella VIII e VIII bis. — Gruppo V: Trattamento con cloruro di ammonio e carbonato di ammonio . . . . » 101
Tabella IX. — Gruppo VI: Liquido che non è precipitato dall'acido cloridrico, nè dall'acido solfidrico, nè dall'ammoniaca in presenza di cloruro di ammonio, nè dal solfidrato di ammonio e nè dal carbonato di ammonio . » 103
Tabella X. — Modo di comportarsi degli acidi più importanti, o loro sali, per riscaldamento con acido solforico concentrato . . . » 107
Tabella XI. — Modo di comportarsi degli acidi, in soluzione neutra, col cloruro di bario, cloruro di calcio, nitrato di argento, cloruro ferrico ed acetato neutro di piombo . . . » 106
Tabella XII. — Acidi precipitabili dal nitrato di argento . . . . » »
Tabella XIII. — Modo di comportarsi di alcuni acidi col cloruro ferrico . . . . . » 108
Tabella XIV. — Corpi che scolorano la soluzione di indaco . . . . » 109
Tabella XV. — Separazione degli acidi ossalico, tartarico, citrico e malico . . . . . » »
Tabella XVI. — Differenze fra gli acidi ossalico, tartarico e racemico . . . . . . » 110
Tabella A. — Acidi che in soluzione neutra precipitano col cloruro di bario . . . *Pag.* 110
Tabella B. — Acidi che non precipitano col cloruro di bario, bensì col nitrato d'argento . » 111
Tabella C. — Acidi che non precipitano col cloruro di bario nè col nitrato d'argento . . » 112
Tabella XVII. — Trasformazione di composti insolubili in solubili (Disaggregazione) . . » 113
Tabella dei pesi atomici e Sistema degli elementi » 120

Nozioni elementari di Analisi microchimica.

Generalità . . . . *Pag.* 121
Piombo. Sali mercurosi. Argento. Arsenico. Antimonio. Stagno . . . . » 123
Oro. Sali mercurici. Bismuto. Rame . . . » 124
Cadmio. Alluminio. Ferro. Zinco . . . . » 125
Manganese. Cobalto. Nickel. Calcio . . . . » 126
Bario. Stronzio. Magnesio. Sodio . . . . » 127
Potassio. Ammonio. Litio. Acqua. Solfo. Cloro » 128
Jodo. Fluore. Acido cianidrico. Azoto. Fosforo » 129
Boro . . . . » 130

PARTE TERZA

Nozioni sull'analisi delle Acque potabili.

Generalità . . . . *Pag.* 134
Criterii della potabilità . . . . » 135
Raccolta dell'acqua . . . . » 139
Materie sospese . . . . » 140
I. *Saggi fisici ed organolettici delle acque* » 141
II. *Analisi chimica* . . . . » 142
Saggi qualitativi . . . . » »
Saggi quantitativi . . . . » 145
Determinazione del residuo solido . . . . » »
Determinazione dei gas sciolti nell'acqua e specialmente dell'ossigeno . . . . » »
Determinazione dell'anidride carbonica totale libera e semi-combinata . . . . » 151
Determinazione del cloro . . . . » 152
Dosamento dell'acido fosforico (Fosfati) . . » »
Determinazione del calcio, del magnesio, degli alcali e della silice . . . . » 153
Dosamento dei sali ferrosi (Ossido ferroso) . » 154
Dosamento dell'acido nitroso ossia dell'azoto nitroso 155
Determinazione dell'ammoniaca ossia dell'azoto ammoniacale . . . . » 157
Determinazione delle sostanze organiche . . » 161
Determinazione dell'azoto albuminoideo . . » 164
Determinazione della durezza totale (permanente e temporanea) . . . . » 165
Riassunto o esposizione dei risultati analitici . » 168
Bibliografia . . . . » 169

Acque minerali.

Acque acidule. Acque alcaline. Acque terrose e calcari. Acque solfate. Acque clorurate. Acque jodurate e bromurate . . . . . *Pag.* 170
Acque solfuree. Acque ferruginose. Acque arsenicali. Acqua del mare . . . . . . » 171
Acque minerali artificiali . . . . . » 172

APPENDICE

Analisi volumetrica.

Generalità . . . . *Pag.* 173
Degli strumenti dell'analisi volumetrica . . » 174
Verificazione degli strumenti graduati dell'analisi volumetrica . . . . » 182
Delle reazioni su cui è fondata l'analisi volumetrica » 183
Delle soluzioni titolate . . . . . . *Pag.* 187
Dei metodi volumetrici fondati sulle reazioni per saturazione . . . . » 193
Dei metodi fondati sulle reazioni per precipitazione » 196
Metodi di analisi volumetrica fondati sulle reazioni per ossidazione . . . . » 199
Metodi di analisi volumetrica fondati su reazioni per riduzione . . . . » 203

NOZIONI DI ZOOCHIMICA

Indice Alfabetico.

A

Abrina, *pag.* 273.
Acetone nell'urina, 444.
— — Rapporti coll'acido citrico (Guareschi), 444.
— — Reazioni di Lieben, Legal e Penzoldt, 445.
Acidi acetonici, 314.
— aromatici, 315.
— glicuronici dell'urina, 454.
— grassi. Generalità, 311.
— liberi, 226.
— nucleici o nucleinici, 262.
Acido acetacetico, 444.
— adenilico, 262, 322, 389.
— allantoico, 287.
— allossanico, 287.
— α amidovalerianico, 279.
— δ amidovalerianico, 244, 247.
— barbiturico, 287.
— carbamico, 281.
— carnico, 347.
— cianidrico nell'organismo. Trasformazioni, 301.
— citrico, 395.
— — Rapporti coll'acido acetacetico e l'acetone dell'urina, 444.
— colico, 377.
— colalico, sin. di acido colico, 377.
— coloidico, 377.
— condroitinsolfonico, 276.
— diamidovalerianico, 299.
— fosfocarnico o nucleone, 347.
— fosfoglicerico, 227.
— fosforico. Dosamento nelle ceneri, 237.
— glicocolico, 375.
— gluconico, 307-309.
— glicuronico, 307-309.
— indossilsolforico, 300.
— — nell'urina, 429.
— inosico, 348.
— ippurico, 377.
— — nell'urina, 429.
— — Reazioni, 279.
— — Sintesi nell'organismo, 279, 449.
Acido lattico, *pag.* 314.
— — della carne, 346.
— malonico, 290.
— ossalico, 316.
— ossalurico, 287.
— β ossibutirrico, 314.
— parabanico, 287.
— pneumico o pneumonico, 391.
— percarbonico, 217.
— scatolacetico, 300.
— scatolcarbonico, 300.
— scatossilsolforico, 300.
— solfidrico, 219.
— solfocianico nell'urina, 433.
— succinico, 314.
— taurocarbamico, 376, 452.
— taurocolico, 376.
— tricloroacetico. Reattivo degli albuminoidi, 245.
— urico, 288.
— — Come si formi per sintesi nell'organismo, 291.
— — Dosamento nell'urina, con vari metodi, 425-427.
— — nei calcoli urinari, 459.
— — Origine, 290.
— — Preparazione, 288.
— — Proprietà, 289.
— — Reazioni speciali, 291.
— — Sintesi, 290.
— — Solubilità urati, 289.
— — Trasformazione nell' organismo, 449.
— xantoproteico, 245.
Acqua, 219.
— Quantità nei tessuti, 219.
— Determinazione, 220.
— eliminata giornalmente, 220.
Adenina, 297.
— Sintesi, 295.
Adipe, 360.
Albumina. Costituzione chimica. Ricerche di Danilewsky, 322.
Albumine, 249, 250.
Albuminoidi, 238.
— Abbassamento del punto di congelazione, 240.
Albuminoidi. Azione dei fermenti, *pag.* 244.
— Azione del bromo, 244.
— — del calore, 241.
— — delle soluzioni saline, 242.
— — degli acidi, 243.
— — degli alcali, 243.
— Calorico di combustione, 244.
— Classificazione, 249.
— Coagulati, 254.
— Coagulazione, 241.
— Composizione chimica, 239.
— Dialisi, 241.
— Funzione chimica. Sintesi. Costituzione, 246.
— Moltitudine di albuminoidi nel latte, ecc., 322.
— Numerose globuline, ecc. Osservazioni critiche di Guareschi, 322.
— Origine degli ossidanti, 243-244.
— Origine, funzione fisiologica e disassimilazione, 248.
– Peso molecolare, 240.
— Potere rotatorio, 239.
— Prodotti non classificati, 301.
— — di putrefazione, 244.
— Reazioni caratteristiche, 245.
— Ricerche di Schützenberger. Critica, 247.
— Solubilità, 239.
— Stato fisico, 238.
— Trasposizione tautomera, 248.
Albuminometro di Esbach, 437.
Albuminose (Sostanze), 238.
Albumoidi, 275.
Albumosi, 274.
Alcoli, 315.
Allantoina, 287.
Allossana, 287.
Allossantina, 287.
Amfipeptoni, 383.
Amido-acidi, 276.
Amiloide (Sostanza), 390.
Ammoniaca, 218.
— nell'organismo. Dosamento, 329.
— nel sangue, 329.
— nell'urina, 329.

Anidride carbonica, *pag.* 217.
— silicica, 236.
Antipeptone, 383.
Arginina, 299.
Argonina, 261.
Asparagina, 277.
Azoto, 215.
— Attività quando è combinato, 248.
— chimico e atmosferico, 422.
— Dosamento nei preparati di carne, 349.
— Tautomeria, 248.
— totale. Dosamento nell'urina, 428.

B

Bartoletti (biogr.), 391.
Basi xantiniche, 292.
— Ricerche di Fischer, 294.
Baumann (biogr.), 384.
Bellini (biogr.), 412.
Bertagnini (biogr.), 279, 449.
Bibra (biogr.), 366.
Bile, 374.
— Azione digerente, 384.
— Composizione, 374.
— cristallizzata del Platner, 375.
— Reazione degli acidi biliari, 377.
— — dei pigmenti, 378.
— Calcoli, 378.
— — Analisi, 379.
Bilirubina, 378.
Biliverdina, 378.
Bizio (biogr.), 431.
Braconnot (biogr.), 377.
Brodi medicinali, 346.
Bromelina. Fermento, 270.
Bunsen (biogr.), 287.
Butalanina, 279.

C

Caffeina in rapporto all'ac. urico, 294.
Calcoli biliari, 379.
— cistici o di cistina, 460.
— di ossalato calcare o morari, 459.
— fosfatici, 459.
— lacrimali, 466.
— o concrezioni dei muscoli e della carne, 465.
— polmonari, 463.
— nell'orecchio, 465.
— nel vomito, 465.
— salivari, 368.
— urinari, 459.
— — renali, 458.
— — Calcoli vari, 461.
— — Cistina, 461.
— — Analisi qualitativa, 461.
— — — col metodo Hoppe-Seyler, 461.
— — — col metodo e tabella di Spaeth, 463-464.
— [illegible], 440.

Calore animale (Berthelot), *pag.* 257.
Calorico di combustione degli albuminoidi, 245.
— — dei grassi, 302.
Cantù Giov. Lorenzo (biogr.), 449.
Carboidrati, 304.
— Formazione dei grassi, 311.
— Tabella di Röhmann, 312-313.
Carbonati, 223.
Carbonato di calcio, 223.
— di ammonio. Trasformazione in urea, 286.
Carne, 345.
— Composizione, 346.
— Materie minerali, ripartizione del fosforo, 347.
Carniferina, 347.
Carnina, 297.
Caseina, 261.
— del latte, 394-399.
Caseine, 261.
Cassule surrenali, 389.
Ceneri negli alimenti, 230.
— Loro preparazione, 231.
— Vari modi di calcinazione, 232-233.
— Analisi qualitativa, 234.
— — quantitativa, 236.
— Dosamento del ferro, 236.
Cerebrina, 354.
Cerebrossidi, 354.
Cervello, 351.
— Albuminoidi, 352.
— (Analisi del), 354.
— Cerebrina, 354.
— Cerebrossidi, 354.
— Colesterina e grassi, 353.
— Composizione, 351.
— Concrezioni, 354.
— Materie minerali, 353.
— Modificazioni chimiche, 354.
— (Nucleine del), 352.
— Protagone, 354.
— Quantità di lecitina, 351.
Chilo, 339.
— (Grasso azotato nel), 340.
Camici composti, 300.
Cistina. Proprietà e reazioni, 460.
Citosina, 389.
Cloruro di sodio, 221.
— di ammonio, 221.
— di potassio, 221.
Colesterina, 315.
Collagene (Sostanze), 275.
Colloidi, 240.
— Crioscopia, 240.
Colostro, 405.
Composti organo-minerali, 226.
Concrezioni animali o concrezioni in generale, 463.
— artritiche, 465.
— nel naso, 465.
— del cervello, 354.

Concrezioni in generale. V. *Calcoli in generale, pag.* 465.
Condrina, 276.
Confronto fra le piante e gli animali, 211.
Coprosterina, 317.
Corpi amorfi, 240.
Creatina, 297.
Creatinina, 298.
— nell'urina, 429.
Crioscopia dei colloidi, 240.
— applicata al latte, 393.
Cristalli di Charcot, 356.
— di Böttcher, 356.
— di ematina (Ematoidina), 260.
— di emina o del Teichmann, 332.
— di Leyden, 356.
— di Neumann, ecc., 356.
— di Robin, 356.
— di Schreiner, 356.
Cruikshanks (biogr.), 410.

D

Desamidoalbumina, 246.
Desamidopeptone, 246.
Dessaignes (biogr.), 278.
Dializzatore semplice, 241.
— di Gautier, 241.
— di Kühne, 241.
Diapedesi, 322.
Diastasi, 264.
— in combinazione coi fosfati, 265.
Digestione. Cenno sui fenomeni chimici della digestione, 381.
Diidrossipiridina, 245.
Dislisina, 377.
Drechsel (biogr.), 282.

E

Elastina, 275.
Elementi organizzatori, 209.
Ematina, 259.
— ridotta, 259.
Ematogeno, 262.
Ematoidina. Pigmenti biliari, 259.
Ematoporfirina, 259, 431.
Ematosina, 256.
Emialbumosi, 274.
Emina, 259.
— Preparazione, 259.
— (Cristalli). Preparazione secondo Schaléeff, 259.
— Cristalli nelle ricerche chimico-legali del sangue, 332.
Emipeptone, 382.
Emoacidimetria, 318.
Emoalcalimetria, 318.
Emogallolo, 329.
Emoglobina, 254.
— Dosamento della quantità di ferro, 327.
— e ossiemoglobina, 254. V. *Ossiemoglobina*.

Emoglobina nel sangue, *pag*. 325.
— Quantità di ferro. Osservazioni varie, 236, 256, 327.
— Sintesi, 258.
— Uso come medicamento, 259.
Emoglobinuria, 447.
Emolo, 329.
Enzimi o diastasi, 264.
— Classificazione, 266-267.
— Composizione, 265.
— in combinazione coi fosfati? 265.
Escrezioni in generale, 411.
Essudati, 340.
Estratti di carne, 348.
— Analisi, 349.
Eteri colesterilici, 316.
— solforici, 316.

F

Fagociti e fagocitosi, 323.
Fegato, 373.
— Composizione, 373.
Fenilglucosazone, 308.
Fenoli, 316.
Fermentazioni, 263.
— dell'intestino, 384.
Fermenti albuminoidi, 263.
— ossidanti, 217-268.
Ferratina, 262.
Ferro. Dosamento nelle ceneri, 236.
— Dosamento col solfocianato, 237.
— — col permanganato, 236.
— negli alimenti, 224.
— nei neonati, 224.
— nell'emoglobina, 236, 256, 327.
— nell'organismo, 224.
— nell'urina, 432.
— — e vecchie osservazioni di Tachenius, 410.
Fibrina, 254.
Fibrinogeno in fibrina, 254.
Fibroglobulina, 254.
Fluore, 222.
— Dosamento nelle ossa col metodo Wrampelmeyer, 365.
Fluoruro di calcio, 222.
Fosfati di calcio, 222.
— di magnesio, 222.
— di sodio, 222.
Fosfato mono- e bipotassico, 222.
— sodico-ammonico, 222.
Fosfomolibdato ammonico. Composizione varia, 237.
— — — variabile, 237.
Fosforo, 227.
Fosfotunstato di sodio, 245.
— — come reattivo. Preparazione, 245.
Frenosina, 351.
Frerichs (biogr.), 280.
—

G

Gas, *pag*. 215.
— dello stomaco, 370.
— intestinali, 380.
Gelatina, 276.
— fornisce glucosio? 276.
Glandule, 367.
— paratiroidee. Presenza del jodo, 213.
— senza condotti escretori, 384.
— soprarenali, 389.
Glicerina, 315.
Glicocolla, 277.
Glicogeno, 311.
Glicoproteidi, 260.
Globuli bianchi. Composizione, 322.
— rossi. Composizione, 321.
— sanguigni. Contenuto in ferro, 331.
Globuline, 249, 251.
— varie, 322.
Glucosi, 306.
— Caratteri, ricerca, ecc., 307.
Glucosio diabetico, 439.
Glutamina, 277.
Gmelin (biogr.), 382.
Gobley (biogr.), 227.
Gomma animale, 260.
Gorup-Besanez (biogr.), 279.
Grassi, 301.
— Calorico di combustione, 302.
— Caratteri e reazioni, 302.
— Composizione, 301.
— Dosamento e analisi, 303.
— Passaggio ai carboidrati, 311.
— Percentuale nell'organismo, 301.
— Sintesi (Berthelot), 302.
— Ufficio, 302.
Grasso animale. Composizione, 361.
— azotato nel chilo, 340.
— Origine, 361.
Guanidina, 297.
— dagli albuminoidi, 285.
Guanina, 296.
— Sintesi, 295.

H

Heintz (biogr.), 363.
Hoppe-Seyler (biogr.), 255.

I

Idrati di carbonio, 305.
— — Classificazione, 305.
— — Monosaccaridi, 306.
— — Reazioni generali, 305.
— — Sintesi, 306.
— — Ufficio fisiologico, 305.
— — — Azione della fenilidrazina, 308.
— — — Glucosio, 308.
— — — Inosite, 309.
— — — Levulosio, 309.
— — — Reazioni, 307.
Idrati di carbonio. Disaccaridi, *p*. 309.
— — — Lattosio, 310.
— — — Maltosio, 310.
— — Polisaccaridi, 310.
— — — Glicogeno, 311.
— — Trisaccaridi, 310.
Idrocarburi, 315.
Idrogeno, 218.
Idropisina, 342.
Indicano dell'urina, 430.
Indigotina, 300.
— nell'urina, 429.
Indolo e derivati, 299.
Indossilsolfato potassico, 300.
Intestino. Succo intestinale, 380.
— Calcoli intestinali, 380.
— Fermenti intestinali, 383-384.
— Gas intestinali, 380.
Ipoxantina, 296.
Ittiotossico di A. Mosso, 272.

J

Jecorina, 230, 352, 373.
Jodoalbumina, 251.
Jodo costituente dell'organismo, 223
— nel latte, 405.
Jodotirina (sin. di tirojodina), 385.

K

Kefir, 409.
Koumys, 409.

L

Laccasa, 268.
Latte, 391.
— Acidimetro di Scheffer, 393.
— Acidi grassi a numero pari di atomi di carbonio, 395.
— Acido citrico, 395.
— Albuminoidi, 322, 394.
— Analisi chimica, 400.
— — immediata. Quadro, 401.
— Apparecchio Duclaux, 401.
— Calcoli delle glandole mammarie, 398.
— di donna, 398.
— — Caseina del latte di donna, 394, 399.
— — Reazione differenziale dal latte di vacca, 399.
— — Cause che ne modificano la composizione e le proprietà, 404.
— Cenno storico, 391.
— Coagulazione, 392.
— Colostro, 405.
— Componenti, 394.
— condensato e Conserve, 407.
— Conservazione del latte, 407.
— di animali, 396.
— Dosamento dell'acqua e residuo solido, 400.

Pepsina, *pag.* 266-268.
Peptone di fibrina (ricerche inedite), 274.
Peptoni, 274.
— di carne, 348.
— — Analisi, 349.
— nelle urine, 438.
— Reazioni, 275.
Perossidi, 217, 226.
Pettenkofer (biogr.), 377.
Piastrine di Bizzozero, 323.
Pigmenti biliari, 378.
Piogenina e piosina, 344.
Piombo nell'organismo, 225.
Pirocatechina nel liquido cerebrospinale, 341.
Polisaccaridi, 310.
Polmoni, 391.
Propeptoni, 274.
Protagone, 354.
Protamina, 357.
Proteidi, 253-254.
Proust (biogr.), 369, 410.
Prout (biogr.) 211, 369, 410.
Pseudomucine, 260.
Ptialina 260-261.
Purino e derivati urici, 294.
Pus, 343.

R

Rachitismo, 366.
Rame nell'organismo, 225.
Reattivo molibdico, 237.
— cupropotassico secondo Maercker, 441.
— di Boas, 370.
— di Güntzburg, 370.
— di Jolles, 437.
— di Spiegler, 436.
— di Millon-Boymond per l'urea, 421.
— di Millon per l'urea, 285, 421.
— di Millon per gli albuminoidi, 296.
— di Fehling, 439.
— di Tanret, 439.
— fosfotunstico pel dosamento dell'urea nell'urina, 424.
— picrocitrico di Esback, 438.
Reazione di Adamkievicz, 246.
— anfotera. Spiegazione, 393.
— anfotera dell'urina, 417.
— di Engel per la creatina, 298.
— di Jaffé per la creatinina, 299.
— di F. Rose per gli albuminoidi, 246.
— di Molisch, 305.
— di Piria per la tirosina, 281.
— di Trommer, 307, 439.
— di U. Schiff per l'acido urico, 292.
— di U. Schiff per gli idrati di carbonio, 305.
— di Weidel, 295.
— di Weyl, 298.
Reattivo di Weyl. Ricerche di Guareschi, *pag.* 298-299.
— di Ehrlich, 378.
— di Em. Fischer. Fenilglucosazone, 307.
— — per i glucosi, 308.
— di Gallois per l'inosite, 309.
— di Gmelin, 378, 445.
— di Huppert, 445.
— di Liebermann per la colesterina, 316.
— di Malaguti pel glucosio, 440.
— — pel glucosio dell'urina, 440.
— di Moore pel glucosio, 440.
— di Pettenkofer, 377.
— di Schmidt pel glucosio, 440.
Reni, 411.
— Composizione, 412.
Respirazione. Osservazioni dell'autore, 216-217.
Ricina, 273.
Rinoliti, 465.
Rose F., 246.

S

Saccaridi, 309.
Saccarosio, 309.
Saliva, 367.
— Azione digerente, 381.
— Calcoli, 368.
— Composizione, 368.
— Solfocianato, 367.
— Urea, 368.
Sangue, 317.
— Alcalinità. Idee erronee, 318.
— (Ammoniaca nel), 329.
— Analisi, 324.
— Analisi di C. Schmidt, 324.
— — di Abderhalden, 325.
— Citoglobuline, 322.
— Coagulazione, 319.
— Come alimento e medicamento, 329.
— Dosamento dell'emoglobina, 325.
— — Metodi vari, 327.
— Dosamento dell'NH^3, 330.
— (Gas del), 329.
— Globuli bianchi, 321.
— Globuli rossi, 321.
— Macchie. Ricerca chimico-legale, 330.
— — delle macchie di sangue, 330.
— nelle malattie, 329.
— Ossiemoglobina, cristalli. V. *Ossiemoglobina*, 356.
— Ovomucoide, 323.
— Piastrine di Bizzozero, 323.
— Quantità di emoglobina, 325.
— Reazione vera, 318.
— Ricerca del ferro per via umida (Guareschi), 320.
— Ricerca dell'urea, 330.
Sangue. Ricerche di Weiss, sull'aumento dell'emoglobina, *pag.* 328.
— Siero, 323.
— Sostanze estrattive, 324.
Scatolo, 300.
Scherer (biogr.), 296.
Schwann (biogr.), 269.
Sedimenti urinari, 455.
Selmi Francesco (biogr.), 271.
Sieroalbumina, 251.
Siero jodato di Schultze, 331.
Sierosità, 340.
— Analisi, 344.
— pericardica, 342.
— peritoneale, 342.
Sinovia, 340.
Solfati alcalini, 223.
Solfato di calcio, 223.
Solfo nei vari stati, 226.
— dell'urina, 434.
— organico e semiorganico, 226.
Solfocianato nella saliva, 367.
— nell'urina, 433.
Soluzione di carne di Leube e Rosenthal, 348.
Sostanze non azotate, 301.
Spallanzani (biogr.), 382.
Sperma, 382.
— (Macchie di), 358.
Spermatozoi, 356.
Spermina, 356-358.
— Ricerche di Poehl e critica di esse, 358 e 359.
Spongina, 375.
Staedeler (biogr.), 380.
Stokes (biogr.), 334.
Strecker (biogr.), 374.
Succo gastrico, 369.
— — Analisi dei liquidi stomacali, 370.
— — Azione digerente, 382, 383.
— — Composizione, 369.
— — Determinazione dell'acido cloridrico, ecc., 371.
— — Dosamento dell'acido lattico, 372.
— — — dell'acido cloridrico col metodo Hayem-Winter, 372.
— — Propeptoni, 372.
— intestinale, 380.
— pancreatico, 372.
— — Ricerca della pepsina, 372.
Sudore azzurro, 431.

T

Tachen o Tachenius (biogr.), 410.
Taurina, 281, 376.
— nella carne, 346.
Tavola di Allihn, 443.
Teichmann (biogr.), 332.
Tessuti, 344.

Urina. Ricerca della chinina, *pag.* 454.
— — della lisidina, 454.
— — dell'acido salicilico, 454.
— — degli acidi glicuronici, 454.
— Acido urocloralico, 454.
— Bibliografia, 463.
— Sedimenti urinarî, 455.
— Calcoli urinarî, 458.
Urine chilose, 445.
— Ricerche di Guareschi, 446.
— diabetiche, 442.
Urobilina, 431.
Uroematina di Harley, 431.
Uroeritrina, 431.
Uropepsina, *pag.* 433.
Uroptialina, 433.
Urorubroematina, 431.
Urosolvina, 252.
Urotripsina, 433.
Urotropina, 292.

V

Vauquelin (biogr.), 410.
Violetti di metile, 360.
Vivianite nel pus, 344.

W

Wöhler (biogr.), 448.
Würtz Adolfo (biogr.), 339.

X

Xantina, *pag.* 295.
— e altre basi. Sintesi di Fischer, 295.
Xantiniche basi, 292.
— — Ricerche di Fischer, 293.

Z

Zimasi, 264.
Zinco nell'organismo, 225.
Zoochimica (Etimologia), 210.
Zuccheri. Importanza per l'alimentazione e ricerche di Albertoni, 400.
—

Indice Metodico.

INTRODUZIONE. Cenno storico . . . . *Pag.* 209
Confronto fra i componenti immediati delle piante e degli animali . . . . » 211

PARTE PRIMA

Sostanze costituenti l'organismo animale.

I. GAS. ACQUA. SOSTANZE MINERALI SOLIDE E COMPOSTI ORGANO-MINERALI . . *Pag.* 215
Gas. Azoto. Ossigeno . . . . » »
Anidride carbonica . . . . » 217
Ammoniaca. Idrogeno e metano (CH^4). . . » 218
Metilmercaptano. Acido solfidrico . . . . » 219
Acqua . . . . » »
Materie minerali solide . . . . » 220
Cloruro di sodio. Cloruro di potassio. Cloruro di ammonio . . . . » 221
Fluoruro di calcio. Fosfati di sodio. Fosfato mono e bipotassico. Fosfato sodico-ammonico. Fosfati di calcio. Fosfati di magnesio . . » 222
Solfati alcalini. Solfato di calcio. Carbonati. Jodo » 223
Ferro . . . . » 224
Manganese. Rame. Zinco. Piombo . . . » 225
Acidi liberi. Perossidi e nitrati . . . . . » 226
Composti organo-minerali. Solfo . . . . » »
Fosforo. Acido fosfoglicerico. Fosfoglicerati. Lecitine . . . . » 227
Determinazione delle sostanze minerali. Preparazione delle ceneri. Analisi delle ceneri . » 230

II. ALBUMINOIDI O SOSTANZE ALBUMINOSE E LORO DERIVATI IMMEDIATI . . . . » 238
Stato fisico . . . . » »
Potere rotatorio. Composizione chimica . . » 239
Peso molecolare . . . . » 240
Azione del calore. Coagulazione . . . . . » 241
Azione delle materie saline sugli albuminoidi . » 242
Azione degli acidi. Azione degli alcali . . . » 243
Calorico di combustione . . . . » 244
Prodotti di decomposizione coi fermenti . . » »
Reazioni caratteristiche degli albuminoidi . *Pag.* 245
Origine. Funzione fisiologica e disassimilazione degli albuminoidi . . . . » 248
Classificazione . . . . » 249
Gruppo I. - Albuminoidi veri. Albumine . . » 250
Globuline . . . . » 251
Tabella della classificazione degli albuminoidi 252-253
Albuminoidi coagulati. Fibrine . . . . . » 254
Gruppo II. - Proteidi. Emoglobina. Ossiemoglobina . . . . » »
Tavola spettroscopica . . . . » 258
Ematina. Emina o Cloridrato di ematina. Ematina ridotta. Ematoidina. Pigmenti biliari . . » 259
Glicoproteidi. Mucina. Nucleoproteidi . . . » 260
Caseine. Nucleine . . . . » 261
Acidi nucleinici . . . . » 262
Gruppo III. - Fermenti-albuminoidi e Fermentazioni . . . . » 263
Fermenti chimici o non figurati o diastasici . » 264
Tabella degli enzimi o diastasi 266-267
Ptialina. Pepsina. Pancreatina o Tripsina . . » 269
Bromelina. Papaina . . . . » 270
Gruppo IV. - Tossine o Tossialbumine . . » »
Abrina. Ricina. Tossina difterica. Tubercolina. Malleina . . . . » 273
Gruppo V. - Albumosi o Propeptoni o Emialbumosi . . . . » 274
Gruppo VI. - Peptoni. . . . . » »
Gruppo VII. - Albumoidi . . . . . . » 275
Gruppo VIII. - Sostanze collagene . . . . » »

III. COMPOSTI AZOTATI NON ALBUMINOIDI . » 276
Amido-acidi o acidi amidati . . . . . . » »
Glicocolla o Acido amido-acetico. Acido ippurico o benzoilglicocolla . . . . » 277
Butalanina o Acido α amidovalerianico . . . » 279
Leucina. Tirosina . . . . » 280
Acido glicocolico. Acido taurocolico. Taurina. Cistina. Acido carbamico e carbamati . . » 281

[illegible] . . . . Pag. 282
[illegible]. Allantoina, ecc. . . . . » 287
Acido urico e corpi xantinici . . . . . . » 288
Basi xantiniche . . . . » 292
Xantina . . . . » 295
Guanina. Ipoxantina o Sarcina . . . . . » 296
Adenina. Carnina. Guanidina. Creatina . . » 297
Creatinina . . . . » 298
β Metilidantoina . . . . » 299
Derivati dell'indolo. Indolo. Indossilsolfato di potassio. Indigotina e indirubina. Scatolo o Metilindolo. Acido scatossilsolforico. Acido scatolcarbonico. Acido scatolacetico . . . » 300
Composti cianici . . . . » »
Prodotti di scomposizione degli albuminoidi, non classificati . . . . » 301

IV. SOSTANZE NON AZOTATE . . . » »

Grassi . . . . » »
Idrati di carbonio o carboidrati . . . . . » 304
Monosaccaridi . . . . » 306
Glucosio . . . . » 308
Inosite. Levulosio. Disaccaridi . . . . . » 309
Maltosio. Lattosio. Trisaccaridi. Polisaccaridi . » 310
Glicogeno . . . . » 311
Acidi grassi e aromatici non azotati . . . » »
Tabella della classificazione dei carboidrati . . 312-313
Acido lattico. Acido β ossibutirrico. Acidi acetonici. Acidi bibasici. Acido succinico . . . . » 314
Acidi aromatici. Idrocarburi. Alcoli. Colesterina » 315
Glicerina. Fenoli ed eteri solforici . . . . » 316

PARTE SECONDA.

Organi, Tessuti e Liquidi dell'organismo.

I. SANGUE, LINFA E SIEROSITÀ . . . Pag. 317

Sangue. Cenno storico. Caratteri fisici . . . » »
[illegible] chimica. Emoacidimetria ed emoalcalimetria . . . . » 318
[illegible] . . . . . . » »
[illegible] . . . . . . » 319
[illegible] agenti chimici. Globuli rossi . . » 320
[illegible] . . . . . . » 321
[illegible] . . . . . . » 323
[illegible] del sangue . . . . . » 324
[illegible] emoglobina . . . . . » 325
[illegible] del sangue di cavallo . . . » 326
[illegible] . . . . . . » 328
[illegible] alimento e come medicamento » 329
[illegible] . . . . . . » »
[illegible] macchie di sangue in ricerche [illegible] . . . . . . » 330
[illegible] l'azione del calore, e [illegible] . . . . . » 336
[illegible] dalle macchie [illegible] del sangue nelle macchie [illegible] . . . . . » 337
[illegible] di acidi organici [illegible] lavate. Macchie [illegible]. Natura del [illegible] sangue umano [illegible] di [illegible] . . . . . » 338

Linfa . . . . Pag. 339
Chilo . . . . » 340
Sierosità. Trasudati. Essudati . . . . . » »
Sierosità normali. Sinovia . . . . . . » »
Liquido cerebro-spinale o cefalo-rachideo . . » 341
Liquido dell'amnios. Sierosità pericardica . . » 342
Sierosità patologiche. Sierosità peritoneale o liquido peritoneale. Sierosità pleurale o liquidi pleuritici. Sierosità pericardica . . . . . » »
Sierosità dell'idrocele. Liquido delle cisti idatiche o da echinococco. Liquido delle vesciche per scottature o vescicanti o per Pemphigus chronicus. Liquido dell'idronefrosi. Liquido dell'edema sottocutaneo. Pus . . . . . » 343
Analisi delle sierosità . . . . » 344

II. TESSUTI, OSSA, ECC. . . . . . . » »

1) Tessuto muscolare. Carne . . . . » »
Composizione chimica dei muscoli e della carne muscolare . . . . » 345
Composizione media della carne muscolare fresca » 346
Pigmenti dei muscoli. Gas dei muscoli . . . » 347
Nucleone o acido fosfocarnico. Carniferina. Acido carnico. Acido inosico . . . . . . » »
Composizione ed analisi di vari preparati di carne e peptoni . . . . » 348
2) Tessuto nervoso. Cervello. Sperma. Macchie di sperma. Ovaie . . . . » 350
Cenno storico. Composizione chimica . . . » »
Testicoli. Liquido testicolare di Brown-Séquard » 355
Sperma. Cristalli di Charcot-Schreiner. Ricerca delle macchie di sperma . . . . . » »
Ovaie. Ovarina od Ooforina . . . . . . » 359
Liquidi ovarici. Ovi . . . . » 360
3) Tessuto adiposo . . . . » »
4) Ossa o Tessuto osseo . . . . . . » 361
Cenno storico. Composizione chimica . . . » »
Analisi delle ossa. Preparazione . . . . . » 363
Come stanno combinati i vari componenti delle ossa . . . . » 365
Composizione delle ossa nelle malattie . . . » 366

III. GLANDULE E SUCCHI DIGERENTI . . » 367

Glandule. Saliva . . . . » »
Calcoli salivari . . . . » 368
Succo gastrico. Composizione . . . . . » 369
Analisi dei liquidi stomacali . . . . . » 370
Dosamento dell'acido lattico . . . . . » 372
Pancreas e succo pancreatico . . . . . » »
Fegato e bile . . . . » 373
Proprietà della bile. Composizione . . . . » 374
Acido glicocolico. Glicocolla . . . . . » 375
Acido taurocolico. Taurina . . . . . . » 376
Acido colico o colalico . . . . » 377
Reazione di Pettenkofer per gli acidi biliari . » »
Pigmenti o materie coloranti biliari. Calcoli biliari » 378
Analisi dei calcoli biliari . . . . » 379
Succo intestinale o succo enterico. Gas intestinali. Calcoli intestinali . . . . » 380
Brevi cenni sui fenomeni chimici della digestione » 381

Glandule senza condotti escretori, ed altri organi. Tiroide. Jodotirina o tirojodina . . *Pag.* 384
Azione fisiologica ed usi terapeutici della tirojodina e dei preparati della tiroide . . . . . » 387
Timo. Cassule surrenali o Glandule soprarenali o Reni succenturiati . . . . » 389
Milza . . . . » 390
Polmoni . . . . » 391
Latte. Cenno storico. Proprietà fisiche e chimiche » »
Reazione. Determinazione dell'acidità . . . » 393
Composizione chimica . . . . » 394
Albuminoidi del latte. Caseina . . . . . » »
Urea. Materie grasse. Burro. Lattosio. Acido citrico . . . . » 395
Composizione quantitativa . . . . . . » 396
Calcoli delle glandule mammarie . . . . . » 398
Latte di donna . . . . » »
Reazione differenziale fra il latte di donna e quello di vacca . . . . » 399
Il latte di vacca nell'allattamento dei bambini . » 400
Analisi chimica del latte . . . . » »
Cause che modificano le proprietà e la composizione del latte . . . . » 404
Colostro . . . . » 405
Latte condensato o concentrato. Conserve di latte » 407
Koumys. Kefir . . . . » 409

IV. Urina, Sedimenti e Calcoli urinari » 410

Urina. Cenno storico . . . . » »
Reni . . . . » 411
Caratteri fisici e organolettici dell'urina . . . » 412
Quantità di urina secreta. Raccolta . . . . » »
Trasparenza. Colore. Odore. Sapore. Proprietà ottiche. Peso specifico . . . . . . » 413
Composizione chimica dell'urina . . . . . » 414
Analisi chimica. Reazione chimica . . . . » 417
Fermentazione dell'urina. Decomposizione dell'urea. Riconoscimento dell'alcalinità. Determinazione dell'acqua e delle materie solide . . . » 418
Materie minerali. Dosamento . . . . . » 419
Sostanze che si trovano nell'urina normale. Urea » »
Dosamento dell'urea . . . . » 420
Ammoniaca e sali ammoniacali . . . . . » 424
Acido urico . . . . » 425
Dosamento dell'azoto totale . . . . . . » 426
Acido ippurico. Acido indossilsolforico. Indigotina » 427
Ricerca e dosamento della creatinina . . *Pag.* 427
Materie coloranti dell'urina . . . . . . » 429
Il ferro nell'urina . . . . » 432
Acido solfocianico. Fermenti diastasici nell'urina » 433
Determinazione dei cloruri . . . . . . » »
Ricerca e dosamento dell'acido solforico e solfati » 434
Acido fosforico e fosfati . . . . » 435
Acido fosfoglicerico . . . . » 436
Sostanze che non si trovano nell'urina normale o solamente in minime traccie. Albuminoidi e loro derivati nell'urina . . . . . . » »
Glucosio o zucchero diabetico . . . . . » 439
Tabella di Allihn pel dosamento del glucosio nell'urina . . . . » 443
Acido acetacetico. Acido β ossibutirrico. Acetone. Acido crotonico . . . . » 444
Ricerca delle materie biliari nell'urina . . . » 445
Acidi grassi volatili. Grassi nell'urina. Urine chilose » »
Ricerca del sangue nell'urina . . . . . » 446
Emoglobinuria. Ricerca della sostanza indigogena (indossile) nell'urina. Gomma animale. Urine filanti. Ricerca dei nitriti . . . . . » 447
Acido iposolforoso. Ptomaine . . . . . » »
Trimetilamina. Diamine . . . . » 448
Trasformazioni e passaggio di varie sostanze nell'urina. . . . . » »
Tabelle di sostanze che passano trasformate o no, nell'urina 450-453
Ricerca di alcuni medicamenti nell'urina. Joduro di potassio. Antipirina. Acetanilide. Chinina. Lisidina o metilgliossalidina. Acido salicilico. Acidi glicuronici . . . . » 453
Sedimenti urinari. Sedimenti non organizzati » 455
Sedimenti organizzati . . . . » 457
Calcoli urinari . . . . » 458
Bibliografia dell'urina . . . . » 463
Analisi qualitativa delle concrezioni urinarie . » 464

V. Concrezioni animali o Concrezioni in generale . . . . » 463

Calcoli polmonari. Tonsille. Trachea . . . » »
Concrezioni artritiche. Concrezioni dei muscoli e della carne. Calcoli nel vomito. Otoliti. Rinoliti o concrezioni nasali . . . . . . » 465
Concrezioni lacrimali. Analisi delle concrezioni » 466

NOZIONI DI ANALISI CHIMICA TOSSICOLOGICA

Generalità. Cenno storico . . . . . *Pag.* 469
Classificazione . . . . » 478
Scelta del metodo . . . . » »

I. **Saggi preliminari.**

Solventi e reattivi per ricerche tossicologiche *Pag.* 479
Acidi, Basi, Sali e Metalli . . . . . . » 480
Depurazione dell'acido solfidrico . . . . . » 482
Prodotti chimici arsenicali . . . . . *Pag.* 483
Medicamenti ed alimenti arsenicali . . . . » »

II. **Ricerca dei veleni gasosi.**

Ricerca dell'ossido di carbonio . . . . *Pag.* 483
Ricerca dell'acetilene . . . . » 487
Ricerca dell'acido solfidrico . . . . . . » »
Ricerca del gas solforoso . . . . » 488

III. Ricerca dei veleni volatili in soluzione acida.

Ricerca del fosforo . . . . *Pag.* 488
Ricerca dell'acido cianidrico e dei cianuri . . » 493
Ricerca del cloroformio . . . . » 496
Ricerca del cloralio idrato, del solfuro di carbonio, dell'alcol, etere, acetone, del fenolo . . » 498
Ricerca dell'anilina, dell'acido cloridrico, dell'acido nitrico . . . . » 499

IV. Ricerca degli alcaloidi e in generale delle sostanze organiche non volatili in soluzione acida.

Ricerca degli alcaloidi . . . . *Pag.* 500
Metodo generale di Dragendorff . . . . . » 502
Estratto etereo dalla soluzione acida coll'etere » 504
Estratto coll'etere dal liquido alcalinizzato . . » 505
Esame degli estratti etereo e cloroformico (o amilico) dal liquido ammoniacale . . . . » 507
Liquido acquoso alcalino, residuo . . . . » 508
Principali reazioni colorate degli alcaloidi coi quattro più importanti reattivi coloranti . . . » 510

V. Ricerca dei veleni metallici.

Distruzione delle materie organiche . . . *Pag.* 511
Metodo Fresenius-Babo . . . . . . *Pag.* 512
Ricerca dell'arsenico . . . . » 514
Osservazioni sulla ricerca dell'arsenico . . . » 516
Ricerca e determinazione di piccole quantità di arsenico nei tessuti e nelle tappezzerie . . » 517
Esame del residuo contenente antimonio, stagno e rame . . . . » 518
Esame del residuo insolubile nel solfuro di ammonio. Ricerca del mercurio, piombo, rame, cadmio, bismuto . . . . » »
Esame del liquido non precipitato dall'acido solfidrico . . . . » 519
Esame del residuo insolubile dopo il trattamento con clorato di potassio e acido cloridrico . » »
Metalli venefici nell'organismo in condizioni normali 520

VI. Ricerca degli acidi, degli alcali, ecc.

Ricerca dell'acido solforico . . . . . *Pag.* 520
Ricerca degli acidi cloridrico, nitrico, ossalico » 521
Ricerca tossicologica degli acidi . . . . . » »
Alcali caustici . . . . » »
Avvelenamento per ammoniaca . . . . . » 522
Ricerca del clorato di potassio . . . . . » »
Bibliografia . . . . » »

Indice dei Cenni biografici inseriti in nota.

Babo Cl. En. Lambert, *pag.* 511.
Bartoletti Fabrizio, 391.
Baumann Eugenio, 384.
Bellini Lorenzo, 412.
Bellini-Raineri, 477.
Bertagnini Cesare, 279, 449.
Berzelius Jöns Jacob, 1.
Bibra Ernesto, 366.
Bizio Giovanni, 431.
Braconnot Enrico, 277.
Buniva Michele Francesco, 287.
Bunsen Roberto, 3.
Cantù Giovanni Lorenzo, 449.
Clark Thomas, 165.
Dessaignes V., 278.
Dragendorff G., 502.
Drechsel E., 282.
Fischer N. W., 55.
Frankland Edward, 146.
Frerichs F. T., 280.
Fresenius Carl Remigius, 4.
Gmelin Leopoldo, *pag.* 382.
Gobley Teodoro Nicola, 227.
Gorup von Besanez, 279.
Griess Pietro, 143.
Heintz Guglielmo Enrico, 363.
Hoppe-Seyler Ernesto Felice, 255.
Lavoisier Antonio Lorenzo, 215.
Lehmann C. Gotthelf, 254.
Liebig Giusto, 221.
Malpighi Marcello, 317.
Maly R., 432.
Marsh James, 42.
Menghini, 317.
Millon Nicola Eugenio, 421.
Mitscherlich Tilhard, 488.
Mohr C. Friedrich, 148.
Neubauer C. T. Lodovico, 429.
Orfila M. G. Bonaventura, 469.
Otto Federico Giulio, 502.
Pasteur Luigi, 263.
Pettenkofer Massimiliano, 377.
Proust Giuseppe Luigi, *pag.* 410.
Prout Guglielmo, 369.
Reichardt Edward, 137.
Scherer J. J., 296.
Schwann Teodoro, 269.
Selmi Francesco, 271.
Spallanzani Lazzaro, 382.
Staedeler A. G., 280.
Stas Jean-Servais, 501.
Stokes G. G., 334.
Strecker Adolfo, 374.
Stromeyer Friedrich, 55.
Teichmann Lodovico, 332.
Tiedemann Federico, 382.
Vauquelin Luigi Nicola, 410.
Wanklyn J. Alfred, 164.
Will Enrico, 113.
Wöhler, 3, 448.
Würtz Adolfo, 339.

ERRATA-CORRIGE

Pag. 48,	*colonna* 2,	*linea* 54,	*invece di*	ferrocianurò di rame	*si legga* ferrocianuro di potassio.
» 49	» 1	» 43	*aggiungere :*	3) coll'acido solfidrico dànno un precipitato giallo di solfuro di cadmio, insolubile nel solfuro di ammonio e nell'acido solforico diluito.	
» 162	» 1	» 41	*invece di*	0,8 di ossigeno	*si legga* 0,08 di ossigeno.
» 162	» 1	» 43	»	0,00316 di permanganato	» 0,000316 di permanganato.
» 162	» 1	» 44	»	0,0063 di acido ossalico	» 0,00063 di acido ossalico.
» 162	» 1	» 44	»	0,0008 di ossigeno	» 0,00008 di ossigeno.
» 162	» 2	» 31	»	$0,0008 \times 4 = 0,0032$	» $0,00008 \times 4 = 0,00032$.
» 162	» 2	» 34	»	0,032	» 0,0032.
» 216	» 2	» 56	»	iponitrile	» iponitride.
» 217	» 1	» 3	»	$NeCO^3$	» $MeCO^3$.
» 219	» 1	» 12	»	CH^4	» $3CH^4$.
» 219	» 1	» —	»	$SO^2{<}^{ONa}_{OKa}$	» $SO^2{<}^{ONa}_{ONa}$.
» 223	» 2	» —	»	$CO^2{<}^{OK}_{OH}$	» $CO{<}^{OK}_{OH}$.
» 227	» 1	» 37	»	C^2H^3	» C^2H^5.
» 228	» 1	» 8	»	H^2	» H^2O
» 228	» 2	» 17	»	C^2H	» C^2H^5.
» 229	» 1	» 21	»	palmatico	» palmitico.
» 230	» 2	» 7-8	»	11,50 2,50	*si vegga pagg.* 143-144.
» 233	» —	» —	»	apparecchio Schlœsing	*si legga* apparecchio Mitscherlich-Schlœsing.
» 233	» 2	» 24	»	secondo Schloesing	» secondo Mitscherlich (1845).
» 283	» 2	» 7	»	$K^6Fe(CN)^6$	» $K^4Fe(CN)^6$.
» 288	» 1	» 1	»	$C^4H^4N^4O^3$	» $C^5H^4N^4O^3$.
» 289	» 1	» 52	»	N^2O	» H^2O.
» 312	» 1	» 50	»	$C^6H^2O^6$	» $C^6H^{12}O^6$.
» 318	» 2	» 39	»	Ba^3PO^4	» $Ba^3(PO^4)^2$.
» 328	» 2	» 37	»	da 0,33 a 0,48 %	» da 0,33 a 0,59 % (V. pagg. 47-48).
» 328	» 2	» 38	»	Gréhaut	» Gréhant.
» 336	» 2	» 22	»	e del sangue putrefatto	» e macchie dal sangue putrefatto.
» 338	» 1	» 54	»	*Chemische*	» *Chemiker*.
» 342	» 1	» —	*Sierosità*	*pericardica* è ripetuta in colonna 2ª.	
» 353	» 2	» 29	*invece di*	Cu	*si legga* Ca.
» 353	» 2	» 47	»	$MgH(PO^4)^2$	» $MgHPO^4$.
» 369	» 1	» 35	»	$Mg^2(PO^4)^2$	» $Mg^3(PO^4)^2$.
» 375	» 2	» 38	»	$C^{24}H^{40}O^{55}$	» $C^{24}H^{40}O^5$.
» 376	» 2	» 17	»	CH^2NH^2 | $CH^2.SO^3H$	» $CH^2.NH^2$ | $CH^2.SO^3H$ + AgCl.
» 378	» 1	» 28	»	$= C^{32}H^{36}N^4O^6$	» $= C^{32}H^{36}N^4O^8$.
» 421	» 1	» 55	»	*et de Pharm.*	» *et de Phys.*
» 425	» 2	» 23	»	P^4O^5	» P^2O^5.
» 444	» 2	» 47	»	$CH^3CHOH.CHCHO$	» $CH^3CHOH.CH^2CHO$.
» 457	» 1	» 44	»	$Ca^3(PO^4)^2$	» $Mg^3(PO^4)^2$.
» 459	» 1	» 5	»	4° cistici	» 4° xantinici o di xantina ; 5° cistici o di cistina.

LANE MEDICAL LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on or before the date last stamped below.

V141.46 Commentario della
C73 farmacopea italiana.
1898 51212
v.3

NAME	DATE DUE
Binding	